

MODELLIERUNG DER
BAND-DISKONTINUITÄTEN VON
HALBLEITERHETEROSTRUKTUREN BASIEREND
AUF ALUMINIUM-GALLIUMNITRID UND
KUPFEROXID

Modelling of the band alignment of semiconductor
heterostructures based on aluminum gallium
nitride and copper oxide

**Inauguraldissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

von
Benedikt Kramm
geb. 21.09.1983 in Limburg a. d. Lahn

Betreut durch Prof. Dr. Bruno K. Meyer[†]
und
Prof. Dr. Peter J. Klar

I. Physikalisches Institut Justus-Liebig-Universität Gießen

19. Januar 2016

Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, 19. Januar 2016

Benedikt Kramm

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Halbleiter	3
2.1.1	Grundlegende Eigenschaften von Halbleitern	3
2.1.2	Dotierte Halbleiter	7
2.1.3	pn-Übergang	8
2.1.4	pn-Heteroübergang	13
2.2	Photoelektronenspektroskopie	19
2.2.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	20
2.2.2	Linienform und Untergrund	23
2.2.3	Quantitative Analyse	27
2.2.4	Augerparameter und chemische Verschiebung	29
2.3	Materialsysteme	32
2.3.1	Kupfer(I)-Oxid	32
2.3.2	Aluminium-Galliumnitrid.	33
3	Experimentelle und analytische Vorgehensweise	35
3.1	Probenherstellung und Eigenschaften	35
3.2	XPS-Experimente: Messparameter und Tiefenprofile	36
3.3	Analyse: Bestimmung der Valenzband-Diskontinuität	40
3.4	Kritische Vorbetrachtung der Sondereigenschaften	44
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	XPS-Signale des Kupferoxids	47
4.2	XPS-Signale des Aluminium-Galliumnitrids	55
4.3	Tiefenprofile und Band-Diskontinuitäten	67
4.3.1	Tiefenprofile der relativen Konzentrationen und Augerparameter	67
4.3.2	Berechnung der Band-Diskontinuitäten	74
4.4	Ionen-Ätzen von Aluminium-Galliumnitrid	82
4.5	Diskussion	87
5	Zusammenfassung	97

Literatur	101
Anhang	121
A Ergänzende Daten zu den Proben HS00 - HS15	121
A.1 Graphen der Valenzband-Offsets für HS00, HS11 und HS15	122
A.2 Mittelwerte der Valenzband-Offsets	125
A.3 Tiefenprofile der relativen Konzentrationen	127
A.4 Tiefenprofile der Augerparameter	130
B Band-Offsets zwischen Kupferoxid und Magnesium-Zinkoxid	133
Danksagung	137

KAPITEL 1

Einleitung

Kupfer(I)-Oxid (Cu_2O) ist ein p-Typ-Halbleiter und ein vielversprechendes Materialsystem für den Einsatz in der Photovoltaik [Mey12]. Es ist ungiftig, nachhaltig verfügbar, kostengünstig und einfach herzustellen und absorbiert einen großen Anteil des Spektrums des sichtbaren Lichts mit einem direkten Bandlückenübergang von 2,1 eV (bei Raumtemperatur). Nach dem Shockley-Queisser-Limit kann eine Cu_2O -Photovoltaikzelle (im Folgenden auch als Solarzelle bezeichnet) eine Effizienz von ca. 20 % erreichen [Sho61]. Die aktuell effektivsten Solarzellen basierend auf Cu_2O bestehen aus oxidierten Kupferblechen in einer AZO/ Ga_2O_3 / Cu_2O bzw. AZO/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}$ / Cu_2O Dünnschicht-Struktur mit 5,4 % bzw. 6,1 % Effizienz [Min15; Min13]. Bisher wurde keine erfolgreiche n-Dotierung von Cu_2O dokumentiert. Weiterhin zeigen die Berechnungen der Dotiergrenzen für verschiedene Oxid-Halbleiter von ROBERTSON und CLARK [Rob11], dass eine n-Typ Dotierung für Kupfer(I)-Oxid keine flachen Donatoren, die zur Elektronenleitung beitragen, ausbildet. Daher lassen sich Solarzellen mit Cu_2O als Licht-Absorber bis heute nur mit Hilfe eines pn-Heteroübergangs realisieren. Diese Art von Solarzelle wird als Fenster/Absorber-Struktur bezeichnet. Als Fenster-Schicht werden transparente leitfähige Materialien (TCM, engl.: transparent conductive materials) verwendet. Dies sind Halbleiter mit Bandlückenenergien $E_g > 3 \text{ eV}$ (engl.: wide band gap semiconductor), die kein Licht im sichtbaren Spektrum absorbieren. Einige der Oxid-Halbleiter, wie ZnO (3,3 eV) [Mey04], SnO_2 (3,8 eV) [Lu15], In_2O_3 (3 eV) [Kin09], etc. oder der Nitrid-Halbleiter GaN (3,4 eV) [Vur03] erfüllen diese Eigenschaft. Weiterhin ist eine ausreichend hohe n-Leitfähigkeit dieser Fenstermaterialien notwendig, um einen pn-Heteroübergang zu realisieren. Durch Dotieren und Legieren ist es möglich, die Bandlückengröße zu modifizieren (engl.: band gap engineering). Für eine effizient arbeitende Hetero-Solarzelle spielt die Bandanpassung der Leitungsbänder des pn-Heteroübergangs eine wichtige Rolle. Im Fall eines p-leitenden Absorbers sind ideale Bedingungen bei total angeglichenen Leitungsbändern (kein Leitungsbandversatz) gegeben. Der Bandversatz (auch Band-Diskontinuität oder Band-Offset genannt) ist ein Energiesprung zwischen den Valenz- und Leitungsbändern der Halbleiter mit unterschiedlichen Bandlücken am Grenzflächenübergang. Die meisten TCMs weisen einen zu großen negativen Leitungsbandversatz im Bereich von $-0,8$ bis $-1,8 \text{ eV}$ zu Cu_2O auf [Don11; Dua12; Kle12a; Oza09; Won10]. Jüngere Ergebnisse zeigen ein mögliches Angleichen der Leitungsbänder für

$\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ bzw. einen kleinen positiven Versatz für Ga_2O_3 [Bra14; Wei12]. Ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass das Leitungsband des TCM unterhalb des Leitungsbands des Absorbers liegt. Mit steigender negativer Leitungsband-Diskontinuität ist das Sinken der elektrischen Feldstärke in der Raumladungszone des pn-Heteroübergangs und eine stetige Verringerung der Effizienz verbunden. Dieses elektrische Feld dient zur Trennung der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare, die zum Photostrom und somit zur Effizienz beitragen. Durch das Angleichen der Leitungsbander wird das Potential des elektrischen Felds erhöht und der Photostrom kann fließen. Für weiterführende Grundlagen zu den pn-Heteroübergängen siehe Abschnitt 2.1.4.

Die experimentelle Untersuchung der Bandanpassung zwischen Halbleitern ist von großem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse. Ein korrektes Banddiagramm erklärt die Funktionsweise von Halbleiter-Bauelementen und ist Ausgangspunkt zur Optimierung eben dieser. In KRAMM et al. [Kra12] wurden die Valenz- und Leitungsband-Diskontinuität für ZnO und GaN zu Cu_2O mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Für den Versatz zwischen den Leitungsbandern wurde für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ $-0,97\text{ eV}$ und für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ $-0,24\text{ eV}$ mit einer abgeschätzten Unsicherheit von $0,2 - 0,4\text{ eV}$ ermittelt. In dieser Arbeit werden die berechneten Band-Diskontinuitäten der vier Heterostrukturen $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit dem Al-Gehalt $x = 0\%, 7\%, 11\%$ und 15% vorgestellt. Dieser prozentuale Anteil von Aluminium in Galliumnitrid wurde zum möglichen Angleichen der Leitungsbander aufgrund der ermittelten Band-Diskontinuitäten in KRAMM et al. [Kra12] abgeschätzt. Durch das Legieren von GaN mit Al öffnet sich die Bandlücke von $3,44\text{ eV}$ für GaN zu $6,12\text{ eV}$ für AlN (bei Raumtemperatur) [Vur03]. Die Änderung der Bandlücke folgt einer quadratischen Funktion mit dem Biegeparameter $C = 0,7$. Der Valenzbandversatz von GaN/AlN beträgt $0,8\text{ eV}$ [Vur03; Wei98]. Der relativ große Unterschied in den Valenzbändern, trotz gleicher Anionen-Seite, wird nach S.-H. WEI und ZUNGER [Wei98] auf die $p - d$ -Abstoßung zurückgeführt. Der Leitungsbandversatz von GaN/AlN beträgt $1,9\text{ eV}$. Der größere Energieunterschied zwischen den Leitungsbandern im Vergleich zu den Valenzbändern von GaN und AlN wird durch die Substitution der Kationen hervorgerufen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, die experimentelle und analytische Vorgehensweise zur Bestimmung der Valenzband-Diskontinuität mittels XPS zu überarbeiten und die Unsicherheit der Ergebnisse zu minimieren. Dazu wurde eine systematische Tiefenprofilanalyse mit dem Fokus auf den Grenzbereich des pn-Heteroübergangs entwickelt. Für eine genauere Angabe der Unsicherheit wurde eine statistische Auswertung anhand der Permutation unterschiedlicher Energie-Level und Referenzproben für eine Heterostruktur vorgenommen. Weiterhin wurde die Objektivität zur Bestimmung des Valenzbandmaximums mittels der Anpassung einer komplementären Fehlerfunktion verbessert. Auch das Erstellen in sich konsistenter Anpassungsmodelle für die Photoelektronen- und Augerelektronenlinien ist Bestandteil der systematischen Analyse, um Fremdphasen und Stöchiometrieänderungen, die bei der Ausbildung des Grenzflächenübergangs entstehen, zu charakterisieren und deren Einfluss auf die Bandanpassung zu beurteilen. Durch die überarbeitete Vorgehensweise kann ein umfassenderes Bild des Bandverlaufs im Bereich des Heteroübergangs gezeichnet werden als dies noch in der vorangegangenen Arbeit [Kra12] der Fall gewesen ist.

KAPITEL 2

Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die physikalischen, materialwissenschaftlichen und spektroskopischen Grundlagen zusammenfassend dargestellt. Dies erscheint angebracht, um das experimentelle Vorgehen, die Analysen und Ergebnisse sowie deren Diskussion exakt nachvollziehen zu können. Dabei handelt es sich nur um einen relevanten Ausschnitt aus den jeweiligen Themen. Für ein tieferes und weiterführendes Verständnis wird auf die einschlägigen Literaturwerke verwiesen, aus denen die Informationen entnommen wurden.

2.1 Halbleiter

Die Grundlagenkenntnisse über Halbleiter wurde aus den Werken von GOSSNER [Goß11], KITTEL [Kit05], KLEIN [Kle00], SZE und NG [Sze07] und THUSELT [Thu11] zusammengestellt.

2.1.1 Grundlegende Eigenschaften von Halbleitern

Wenn in den Naturwissenschaften die Rede von Festkörpern ist, so versteht man darunter eine Anordnung von Atomen eines oder mehrerer Elemente in geordneten (kristallinen) oder ungeordneten (amorpher) Strukturen. Aufgrund chemischer Bindungen zwischen den Atomen ergeben sich die Kristallstrukturen und die jeweiligen Eigenschaften, anhand derer sich die Materialien klassifizieren lassen. Aus der Atomphysik ist bekannt, dass die Elektronen sich auf diskreten Energieniveaus in der Atomhülle anordnen. Diese Zustände werden in der Quantentheorie mittels Wellenfunktionen beschrieben. Die äußeren Elektronen, auch Valenzelektronen genannt, sind verantwortlich für die Bindungen zu den benachbarten Atomen. Durch die periodische Anordnung der Atome im Gitter und deren Elektronenverteilungen bilden sich auf Grund des Überlapps der Wellenfunktionen quasi-kontinuierliche Energiebereiche aus. Diese Energiebereiche werden auch als Energiebänder bezeichnet. Betrachtet man die elektronischen Eigenschaften der Festkörper, so werden sie in drei Typen eingeteilt: Isolatoren, Halbleiter und Metalle. Dabei unterscheidet man die Materialien anhand ihrer jeweiligen Bandstruktur, wie es in Abb. 2.1(a) zu sehen ist. Im Falle von Halbleitern und Isolatoren ist das Valenzband (VB) das höchste voll besetzte Energieniveau. Das Leitungsband (LB) liegt energetisch höher als das Valenzband, ist jedoch nicht besetzt. Der Bereich in dem keine Zustände liegen wird, als verbotene Zone oder Bandlücke bezeichnet. Bei Metallen gibt es keine Bandlücke. Hier ist das Leitungsband nur

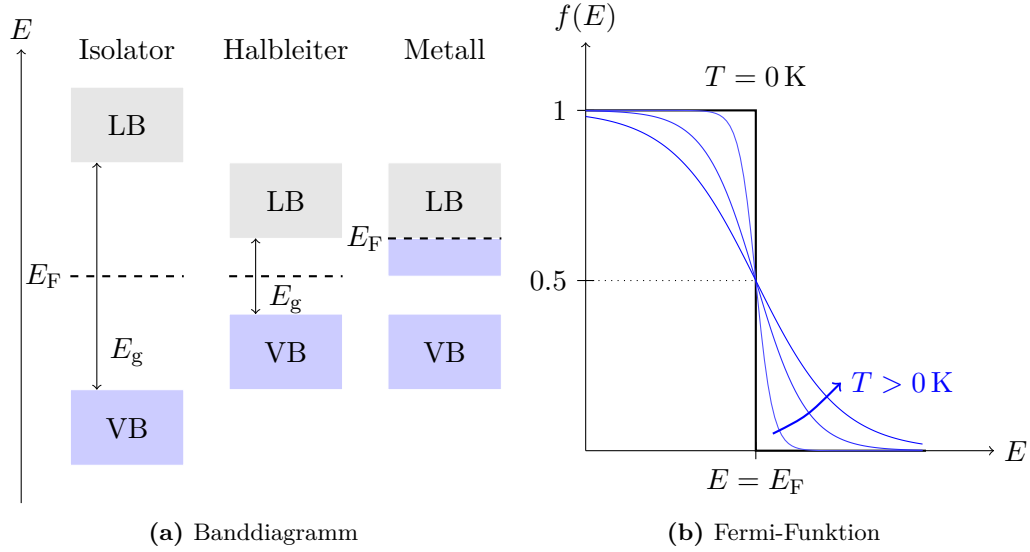


Abbildung 2.1: (a) zeigt die Valenz- und Leitungsbander, sowie die jeweilige Lage der Fermi-Energie für Isolator, Halbleiter und Metall. In (b) ist der Verlauf der Fermi-Funktion für ansteigende Temperaturen zu sehen.

teilweise gefüllt. Die *Fermi-Energie* E_F bildet die obere Besetzungsgrenze, dabei muss diese nicht zwangsläufig mit dem letzten besetzten Zustand zusammenfallen. Die *Fermi-Funktion* gibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Besetzung an:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}. \quad (2.1)$$

k_B ist die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Der Verlauf ist in Abb. 2.1(b) zu sehen. Bei der Fermi-Energie E_F beträgt die Besetzungswahrscheinlichkeit 50 %. Wie man aus der Abb. 2.1(b) entnehmen kann, bildet bei $T = 0$ K die Fermi-Energie eine scharfe Grenze und die Verteilung wird durch eine Stufenfunktion mit $f(E > E_F) = 0$ und $f(E < E_F) = 1$ genähert. Des Weiteren ist der Verlauf der Fermi-Funktion für Temperaturen $T > 0$ K dargestellt. Sie fällt in einem Bereich von $6k_B T$ ($k_B T \approx 25$ meV bei Raumtemperatur $T = 300$ K) um E_F von 1 auf 0 ab. Ein Maß für die Anzahl der Zustände pro Energieintervall innerhalb der Bänder ist die Zustandsdichte D (engl.: density of states (DOS)). In Abb. 2.1(a) ist die Projektion von $E(\mathbf{k})$ auf die Energieachse dargestellt. Dies bedeutet, dass die Informationen über den Wellenvektor \mathbf{k} fehlen und der Energiebereich einfach über die Ortsachse darstellt wird. In Wahrheit ist die Energie abhängig von \mathbf{k} und der Bereich der Bandkanten, Leitungsbandminimum (LBM) bzw. Valenzbandmaximum (VBM), lässt sich in erster Näherung durch eine Parabel beschreiben:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} \mathbf{k}^2. \quad (2.2)$$

$m_{e,h}^*$ ist die effektive Masse der Elektronen oder Löcher. Sie beschreibt die Krümmung der jeweiligen Bänder. In diesem Fall gehören die Zustände zu gleichen $k = |\mathbf{k}|$ zur gleichen Energie. Für die Zustandsdichte $D(k)$ gilt:

$$D(k) = 2 \cdot \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \right) 4\pi k^2 dk. \quad (2.3)$$

Für die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie gilt dann:

$$\begin{aligned} D_{\text{LB}}(E) &= \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_{\text{LB}}} && \text{für } E > E_{\text{LB}}, \text{ sonst } D_{\text{LB}}(E) = 0 \\ D_{\text{VB}}(E) &= \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_{\text{VB}} - E} && \text{für } E < E_{\text{VB}}, \text{ sonst } D_{\text{VB}}(E) = 0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Zustandsdichte ist proportional zu der Wurzel aus der Energie. Dies bedeutet, dass die Anzahl der Zustände zum Valenzbandminimum und Leitungsbandmaximum hin abnimmt. Anhand der Fermi-Funktion und der Zustandsdichte lassen sich die Konzentrationen der Elektronen e und Löcher p in Valenz- und Leitungsband nach Gleichung (2.5) bestimmen:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_{\text{LB}}}^{\infty} D_{\text{LB}}(E) f(E) dE \\ p &= \int_{-\infty}^{E_{\text{VB}}} D_{\text{VB}}(E) (1 - f(E)) dE. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ein Loch entsteht, wenn ein Elektron in das Leitungsband oder in Defektzustände (Akzeptoren) angehoben wird. Löcher besitzen die gleiche Ladungsmenge wie Elektronen (eine Elementarladung) und sind den Elektronen entgegengesetzt, also positiv, geladen. Unter der Bedingung, dass die Fermi-Energie mindestens $3k_{\text{B}}T$ von den Bandkanten entfernt liegt, spricht man von einem nicht entarteten Halbleiter und kann die Fermi-Funktion mit der Boltzmann-Verteilung nähern:

$$f(E) \approx \begin{cases} \exp\left(\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right), & E - E_{\text{F}} > 3k_{\text{B}}T \\ 1 - \exp\left(\frac{E_{\text{F}} - E}{k_{\text{B}}T}\right), & E_{\text{F}} - E > 3k_{\text{B}}T, \end{cases} \quad (2.6)$$

dadurch ergeben sich aus den Gleichungen (2.5) für nicht entartete Halbleiter folgende

Beziehungen für die Elektronen und Löcher:

$$\begin{aligned} n &= D_L \cdot \exp\left(\frac{-(E_{LB} - E_F)}{k_B T}\right) \\ p &= D_V \cdot \exp\left(\frac{-(E_F - E_{VB})}{k_B T}\right) \\ D_{L,V} &= 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_{e,h}^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

$D_{L,V}$ beschreiben die *effektiven* Zustandsdichten. Die effektiven Massen werden für Elektronen m_e^* und Löcher m_h^* unterschieden, da sich die Krümmungen von Valenz- und Leitungsband i. Allg. unterscheiden. Aus den Gleichungen (2.7) ist ersichtlich, dass die Ladungsträgerkonzentrationen von der Energie, den effektiven Massen und der Temperatur bestimmt werden. Bei den restlichen Größen handelt es sich um Naturkonstanten. Die effektiven Massen sind materialspezifisch. Für einen intrinsischen Halbleiter, wie z. B. Silizium, ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration n_i von 10^{10} cm^{-3} ($E_g = 1,12 \text{ eV}$ bei 300 K). Da in intrinsischen Halbleitern die Ladungsneutralität $n = p \equiv n_i$ gilt, ergibt sich für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration:

$$n_i = \sqrt{np} = \sqrt{D_L D_V} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (2.8)$$

Das Produkt der Ladungsträgerkonzentrationen $n \cdot p = n_i^2$ wird auch als Massenwirkungsgesetz bezeichnet. Die Energie im Exponenten in Gleichung (2.8) kann als Aktivierungsenergie betrachtet werden. Es ist jeweils die Hälfte der Bandlückenenergie notwendig, um ein Elektron aus der Mitte der verbotenen Zone (Fermi-Niveau) in das Leitungsband anzuheben und entsprechend ein Loch in das Valenzband abzusenken. Aus der Ladungsneutralität lässt sich auch die Fermi-Energie eines intrinsischen Halbleiters bestimmen. Dazu werden jeweils die rechten Seiten der Gleichungen (2.7) gleichgesetzt und es folgt:

$$E_F = \frac{E_{LB} + E_{VB}}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right). \quad (2.9)$$

Bei $T = 0 \text{ K}$ liegt das Fermi-Niveau beim intrinsischen Halbleiter genau in der Mitte der Bandlücke. Auch im Bereich von Raumtemperatur bei etwa 300 K ist die Fermi-Energie nur geringfügig mit 25 meV von der Mitte verschoben, wenn man die Bandlückenenergien der intrinsischen Halbleiter Germanium, Silizium oder Galliumarsenid mit $0,66 \text{ eV}$, $1,12 \text{ eV}$ und $1,42 \text{ eV}$ betrachtet. Der zweite Summand in Gleichung (2.9) liefert i. Allg. nur einen kleinen Beitrag.

An dieser Stelle sei nochmals auf die Banddiagramme in Abb. 2.1(a) verwiesen. Es wird klar, dass die Bandlückenenergie sowie die Lage der Fermi-Energie darüber entscheiden, ob ein Material elektrisch leitend ist oder nicht. Bei Isolator und Halbleiter liegt die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke. Ist der Energieaufwand, Elektronen in unbesetzte Zustände des Leitungsbands anzuheben und umgekehrt Löcher im Valenzband zu generieren,

so dass beide Ladungsträgersorten sich in den jeweils teilbesetzten Bändern bewegen können, zu groß ($> 4 \text{ eV}$), so spricht man von einem Isolator. Bei Halbleitern liegt die Größe der Bandlücke im Bereich von $0.5 - 4 \text{ eV}$. Der Bandabstand kann z.B. durch thermische, elektrische oder photonische Anregung überwunden werden, so dass Ladungsträger für die elektrische Leitung zur Verfügung stehen. Metalle hingegen sind grundsätzlich leitfähig. Das Fermi-Niveau liegt bei Metallen im Leitungsband und es werden Ladungen praktisch ohne Energieaufwand über die obere Besetzungsgrenze in freie Zustände bewegt.

2.1.2 Dotierte Halbleiter

In der Realität gibt es genau genommen keine „reinen“ Halbleiter. Die restlichen Verunreinigungen durch Fremdatome im Kristallgitter werden auch Störstellen genannt. Diese Störstellen können je nach Art und Einbau (Gitterplatz, Zwischengitterplatz, Leerstelle etc.) entweder zusätzliche Elektronen zur Verfügung stellen (Donatoren N_D) oder aufnehmen (Akzeptoren N_A). Dadurch ergeben sich „freie“ Ladungsträger, die sich in Leitungs- oder Valenzband bewegen können. Da die intrinsische Leitfähigkeit von Halbleitern i. Allg. bei Raumtemperatur noch sehr niedrig ist (vgl. Si: $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ mit Cu: $\sigma \approx 6 \cdot 10^5 (\Omega\text{cm})^{-1}$), werden die elektronischen Eigenschaften der Halbleiter durch gezieltes Einbringen von Fremdatomen modifiziert. Dieser Vorgang wird als *Dotieren* bezeichnet.

Im Folgenden wird dies beispielhaft am Fall des n-Typ Halbleiters mit Elektronen als Majoritätsladungsträgern erklärt. Analog gelten diese Betrachtungen für den p-Typ Halbleiter mit Löchern als Majoritäten. Beim n-Typ Halbleiter werden durch das Dotieren zusätzliche Elektronen in das System eingebracht, so dass sich das Verhältnis von Elektronen zu Löchern zugunsten der Elektronen verändert. Dies geschieht durch Donatoren, die mehr Valenzelektronen besitzen als sie für die Bindungen mit den Nachbaratomen im Kristall benötigen und dadurch ein Elektron spenden. Man kann ein Donatoratom mit einem Wasserstoffatom vergleichen. Es besteht aus dem positiv geladenen Atomrumpf und dem negativ geladenen Elektron in der Atomhülle. Der Grundzustand des Elektrons besitzt eine Bindungsenergie E_B von $13,6 \text{ eV}$. Das Donatoratom im Kristall ist im Vergleich zum Wasserstoffatom gewissen Randbedingungen (Potential, Abschirmung etc.) unterworfen. Das Elektron kann sich nur im Leitungsband frei bewegen und unterliegt dem Potential der ionisierten Störstelle. Die es umgebenden Elektronen schirmen es vom positiven Kern ab. Dies wird durch die effektive Masse m^* und die Dielektrizitätszahl ε berücksichtigt. Im einfachen Wasserstoffmodell ergibt sich z. B. für ein Donatorelektron des Phosphoratoms im Silizium eine Bindungsenergie von $E_D = 13,6 \text{ eV} \cdot m^*/\varepsilon^2 \approx 25 \text{ meV}$. In diesem Fall kommt die einfache Abschätzung der Realität sehr nahe. Die Zustände der Donatoren mit Bindungsenergie E_D liegen also in der Bandlücke unterhalb des Leitungsbands (siehe Abb. 2.2(b)). Sind die Energien im Bereich einiger 10 meV von der Bandkante entfernt, spricht man von flachen Donatoren (bzw. Akzeptoren). Sind die Energien im Bereich der Hälfte der Bandlücke oder größer, spricht man von tiefen Störstellen. In Abb. 2.2 ist zu sehen, wie sich das Fermi-Niveau aufgrund der eingebrachten Donatoren zum Leitungsband hin verschiebt. Die Ladungsträgerkonzentration und die Fermi-Energie hängen direkt voneinander ab (siehe Abschnitt 2.1.1). Für den intrinsischen Halbleiter ergibt sich dies aus der Neutralitätsbedingung (vgl. Gl. (2.7) - (2.9)). Diese gilt auch für dotierte Halbleiter.

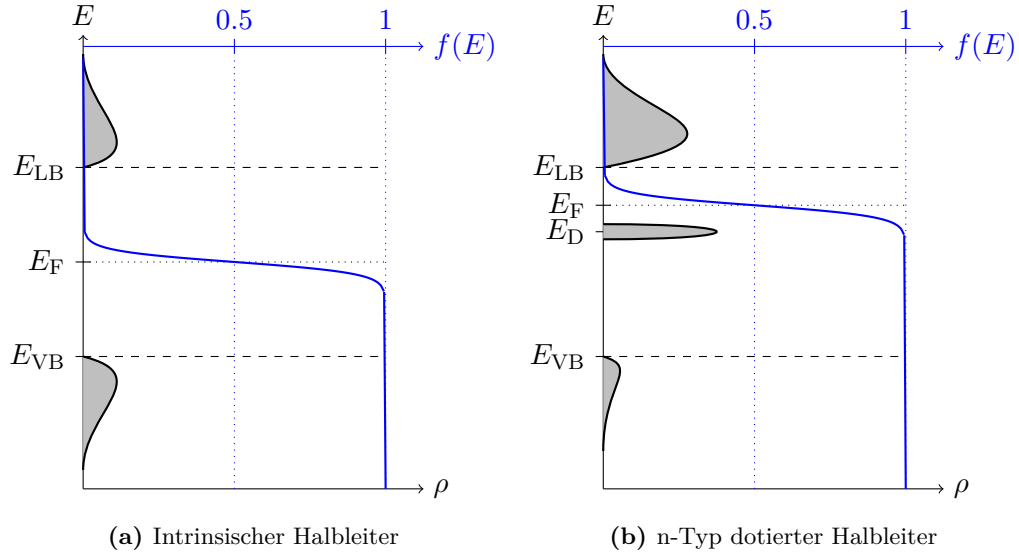


Abbildung 2.2: Zu sehen sind die Lage der Energie des Fermi-Niveaus E_F , des Leitungsbandminimum (LBM) E_{LB} und des Valenzbandmaximum (VBM) E_{VB} , sowie die Anzahl der Ladungsträger ρ für (a) den intrinsischen und (b) den n-Typ dotierten Halbleiter. Zusätzlich ist jeweils der Verlauf der Fermi-Verteilung eingezeichnet (blau)

Hier kommen zu den Elektron-Loch-Paaren der Band-zu-Band-Anregung noch zusätzlich eingebrachte Ladungsträger der ionisierten Störstellen N_D^+ und N_A^- hinzu. Im Gegensatz zu den Elektronen und Löchern sind die ionisierten Störstellen nicht frei beweglich, sondern sitzen fest auf einem Gitter- oder Zwischengitterplatz. Die Ladungsneutralität in einem dotierten Halbleiter ergibt sich somit zu:

$$n + N_A^- = p + N_D^+. \quad (2.10)$$

Daraus folgt für einen stark n-dotierten Halbleiter $n \approx N_D^+$ und $E_F \approx 0.5(E_D + E_{LB})$. Das Fermi-Niveau liegt in diesem Fall zwischen der Energie der Donatoren und dem Leitungsbandminimum. Die Lage des Fermi-Niveaus ist somit auch ein Maß für die Konzentration der Ladungsträger.

2.1.3 pn-Übergang

Bei den bisherigen Betrachtungen von intrinsischen und dotierten Halbleitern wurde eine homogene Ladungsverteilung zugrunde gelegt. Jetzt soll die Ladungsverteilung ortsabhängig, d. h. der Rand- bzw. die Grenzfläche eines Halbleiters betrachtet werden.

An Halbleitergrenzflächen verändert sich die Ladungsverteilung im Vergleich zum inneren Volumen des Halbleiters (homogener Anteil), egal ob das angrenzende Medium Luft, Metall, ein anderer Halbleiter oder ein Elektrolyt ist. Der Grund dafür sind gebrochene, rekonstruierte (relaxierte) oder neue chemische Bindungen an der Grenzfläche. Durch diese neue chemische Umgebung kommt es zu weiteren Zuständen innerhalb der Bandlücke, mit denen eine Verschiebung des Fermi-Niveaus und damit eine Änderung der Konzentration

von Ladungsträgern und ionisierten Störstellen einhergeht.

In einer Grenzschicht sind Ladungsträger und ortsfeste Ladungen räumlich getrennt. Man spricht von einem inhomogenen Halbleiter. Daher ist auch die Ladungsträgerneutralität nicht mehr an jedem Ort erfüllt. An der Grenzfläche eines inhomogenen Halbleiters können sich die Situationen der Ladungsträgeranreicherung, -verarmung oder -inversion ausbilden. In Abb. 2.3 ist die Verarmung von Ladungsträgern in der Randschicht eines n-Typ Halbleiters dargestellt. Im Fall der Elektronen-Verarmung biegen sich die Bänder im Energiediagramm nach oben. Das Niveau der Donatoren liegt nahe am Rand oberhalb des Fermi-Niveaus. Es bilden sich ionisierte Störstellen aufgrund nicht besetzter Elektronenzustände. Gleichzeitig werden weniger Elektronen in das Leitungsband angeregt als im homogenen Anteil des Halbleiters, da sich der Abstand des Fermi-Niveaus zum Leitungsbandminimum zwischen W_n und der Grenzschicht ($x = 0$) vergrößert. Die Bandverbiegung entspricht dem Verlauf des negativen elektrostatischen Potentials φ . Durch dieses Potential wirkt eine elektrostatische Kraft \mathbf{F}_{el} in negative x-Richtung auf die Elektronen im Leitungsband. Diesem sogenannten Drift der Elektronen \mathbf{j}_{Drift} wirkt die Diffusion ebendieser \mathbf{j}_{Diff} entgegen. Das Konzentrationsgefälle der Elektronen vom Inneren hin zum Randbereich des Halbleiters bildet das chemische Potential μ , dessen Kraft \mathbf{F}_D in positive x-Richtung wirkt. Es stellt sich ein Gleichgewicht der Kräfte und somit auch der Stromdichten ein. Der konstante Verlauf des Fermi-Niveaus stellt diesen thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Elektronenbewegungen dar. Daher wird im Bereich der Physik die Fermi-Energie auch als elektrochemisches Potential bezeichnet, wobei genaugenommen $E_F = \mu$ nur für $T = 0\text{ K}$ gilt. Durch diesen Prozess entsteht ein Randbereich der Weite W_n mit unbeweglichen geladenen Donatoren N_D^+ . Dieser Bereich wird als Raumladungszone (RLZ) oder Verarmungszone (engl.: depletion layer) bezeichnet. Analog ergibt sich für p-Typ Halbleiter eine Verarmung an Löchern und negativ geladenen Störstellen in der Raumladungszone.

Die Grenzfläche zwischen einem n-Typ und einen p-Typ Halbleiter wird als pn-Übergang,

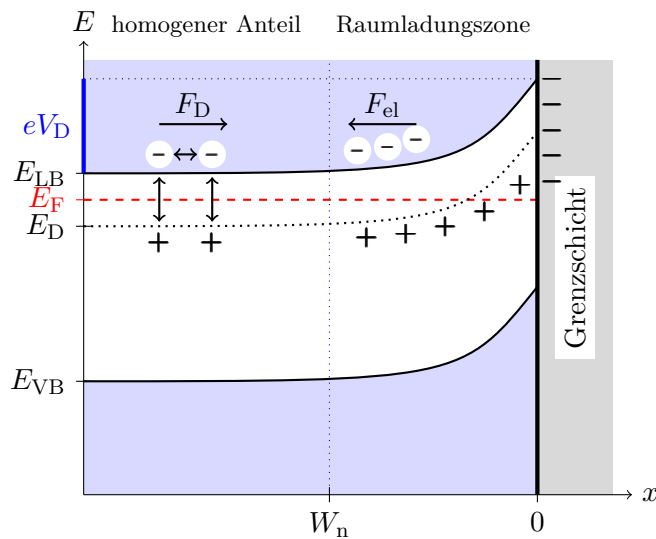


Abbildung 2.3: Es ist das Schema der Bandverbiegungen hin zu einer Grenzfläche zu sehen. Explizit wird die Verarmung an Ladungsträgern (Elektronen) des n-Typ Halbleiters gezeigt. eV_D entspricht der Energie, um die sich die Bänder verbiegen, damit sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand einstellt. W_n ist die Weite der Raumladungszone.

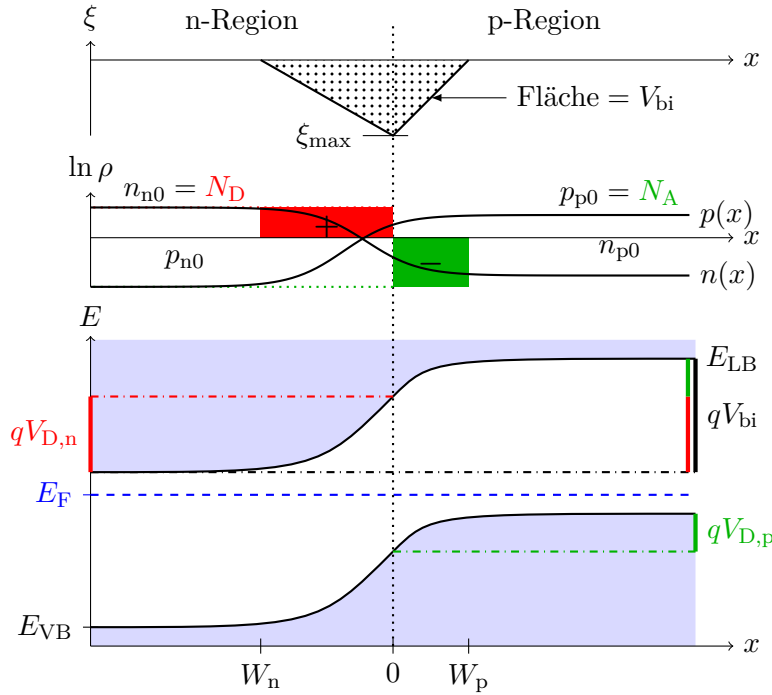


Abbildung 2.4: Von unten nach oben sind der Verlauf der Energiebänder, der Raumladungen und des elektrischen Felds einer pn-Struktur in thermodynamischem Gleichgewicht zu sehen. Die zuvor betrachtete Bandverbiegung findet von beiden Seiten hin zur Grenzfläche (bei $x = 0$) statt. Die totale Verformung qV_{bi} setzt sich jeweils aus den Bandverbiegungen der p- und n-Seite zusammen. Die gesamte Raumladungszone bildet sich zwischen W_n und W_p aus.

pn-Struktur oder auch pn-Diode bezeichnet. Eine Diode beschreibt das gleichrichtende Strom-Spannungs-Verhalten. In Abb. 2.4 ist der Verlauf der Energiebänder, der Ladungsträgerkonzentrationen, der Störstellenverteilungen und des elektrischen Felds zu sehen. Der pn-Übergang ist im thermodynamischen Gleichgewicht (konstantes Fermi-Niveau). Die Diffusionsspannungen beider Seiten $V_{D,n}$ und $V_{D,p}$ addieren sich zu V_{bi} , dem sogenannten Einbaupotential (engl.: built in potential). Dieser Wert entspricht ebenfalls der von der elektrischen Feldstärke eingeschlossenen Fläche. Die Konzentration der Elektronen und Löcher verläuft vor und hinter der Raumladungszone, die sich zwischen W_n und W_p ausbildet, konstant. In der Verarmungszone sinkt jeweils die Konzentration der Majoritäten (n_{n0} , p_{p0}) bei gleichzeitigem Anstieg der Minoritäten (n_{p0} , p_{n0}).

Der Potentialverlauf und die Ladungsverteilung sind über die *Poisson-Gleichung* miteinander verknüpft:

$$\Delta\varphi(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (2.11)$$

Gleichung (2.11) ist i. Allg. nur numerisch zu lösen. Unter der Annahme, dass alle Störstellen in der RLZ ionisiert sind (*depletion approximation*), lässt sich die Poisson-Gleichung analytisch lösen. In Abb. 2.4 ist diese Näherung anhand der rechteckigen Donatoren- und Akzeptoren-Verteilung dargestellt. Aus der Lösung ergibt sich für den pn-Übergang folgende

Neutralitätsbedingung:

$$N_A \cdot W_p = N_D \cdot W_n \xleftrightarrow{W \sim \sqrt{V_D/N}} \frac{N_A}{N_D} = \frac{W_n}{W_p} = \frac{V_{D,n}}{V_{D,p}}. \quad (2.12)$$

Die Verhältnisse aus Gleichung (2.12) beschreiben den Bandverlauf und die elektronischen Eigenschaften des pn-Übergangs.

Wird der pn-Übergang durch eine äußere Kraft aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht, ergibt sich ein Gesamtstrom \mathbf{j}_G in positive oder negative x-Richtung (vgl. Gl. (2.13)). Die Verbiegung der Bänder ($qV_{bi} + qV_a$) wird durch die zusätzliche Spannung V_a entweder erniedrigt (Polung in Durchlassrichtung: + an p und – an n) oder erhöht (Polung in Sperrrichtung: + an n und – an p). In Durchlassrichtung wird die RLZ mit steigender Spannung V_a schmaler und die Gesamtstromdichte \mathbf{j}_G steigt exponentiell an. In Sperrrichtung dehnt sich die RLZ aus und die Stromdichte fällt mit steigendem $-V_a$ bis sich die Sättigungsstromdichte \mathbf{j}_0 einstellt:

$$\mathbf{j}_G = \mathbf{j}_0 \cdot \left[\exp \left(\frac{qV_a}{Ak_B T} \right) - 1 \right]. \quad (2.13)$$

Die Sperrstromdichte \mathbf{j}_0 wird durch die Diffusion der Minoritätsladungsträger gebildet. Die Majoritäten diffundieren aufgrund eines starken Konzentrationsgradienten über die Grenze und werden zu Minoritäten. Dieser Prozess wird auch als Injektion der Minoritätsladungsträger bezeichnet. Die Konzentration der Minoritäten sinkt außerhalb der RLZ aufgrund der Rekombination exponentiell auf die Konzentration der Minoritäten im thermodynamischen Gleichgewicht n_{p0} bzw. p_{n0} ab. Der Wert von \mathbf{j}_0 setzt sich schließlich aus den Konzentrationen n_{p0} und p_{n0} , den Diffusionskoeffizienten D_n , D_p und den Diffusionslängen L_n , L_p zusammen. Die letzten beiden Größen hängen von den Beweglichkeiten μ_n , μ_p und den Lebensdauern τ_n , τ_p der Ladungsträger ab. Damit ist \mathbf{j}_0 durch die Eigenschaften des jeweiligen Halbleiters, wie z. B. die Bandlücke und die Dotierfähigkeit bestimmt. Skiz-

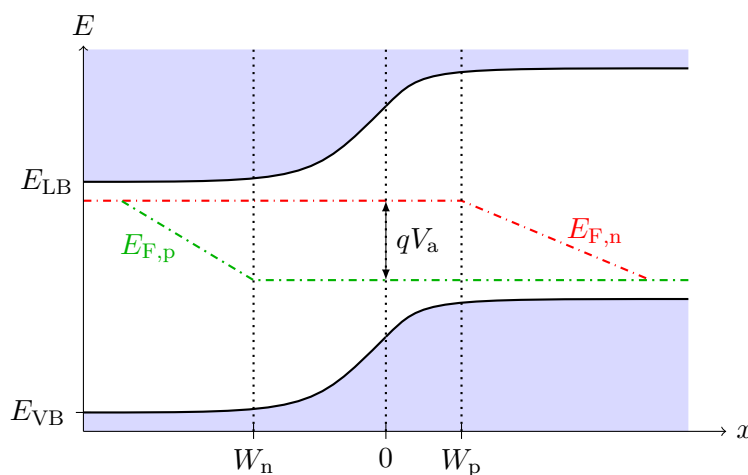


Abbildung 2.5:

Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus eines in Durchlassrichtung gepolten pn-Übergangs. Es bilden sich in der RLZ zwei unterschiedliche Fermi-Niveaus $E_{F,n}$ (Elektronen) und $E_{F,p}$ (Löcher) mit dem Abstand qV_a aus.

ziert wird dieses Verhalten im Energiediagramm anhand der Quasi-Fermi-Niveaus (siehe Abb. 2.5), die ein Maß für die Ladungsträgerkonzentration sind (siehe Abschnitt 2.1.2). Aufgrund der zusätzlichen Spannung V_a und dem lokalen Ungleichgewicht in der RLZ werden die Fermi-Niveaus nicht angeglichen. Es bildet sich ein Quasi-Fermi-Niveau für die Elektronen $E_{F,n}$ und eins für die Löcher $E_{F,p}$. Unter der (idealen) Annahme, dass keine Rekombination in der Verarmungszone stattfindet, verlaufen sie horizontal über die Grenze bis zum gegenüberliegenden Ende der RLZ. Dann steigt $E_{F,p}$ ausserhalb der RLZ im n-Gebiet linear bis auf die Höhe von $E_{F,n}$ an und umgekehrt fällt $E_{F,n}$ linear bis auf das Niveau von $E_{F,p}$ im p-Gebiet ab.

Die Funktionsweise eines pn-Übergangs unter Beleuchtung mit Sonnenlicht entspricht einer Solarzelle. Eine Solarzelle ist in erster Linie eine Diode. Der Diodenstrom j_G (vgl. Gl. (2.13)) wird in einer Solarzelle auch als Dunkelstrom j_d bezeichnet. Unter Beleuchtung fließt in einer Solarzelle zusätzlich der Strom der photogenerateden Elektronen und Löcher j_{Ph} . Der resultierende Strom der beleuchteten Solarzelle j_L ergibt sich aus der Differenz beider Ströme $j_{Ph} - j_d$. Die Stromstärke I dieser Ströme lässt sich messen und wird dann in einer I-V-Charakteristik, wie in Abb. 2.6(a), dargestellt. Die Kennlinien beschreiben den Strom-Spannungsverlauf ohne (schwarz) und mit (grün) Beleuchtung. Die vereinfachten Ersatzschaltbilder sind in Abb. 2.6(b) dargestellt. Der Wirkungsgrad η wird aus dem Verhältnis der eingestrahnten Lichtleistung P_{Ph} und der erzeugten elektrischen Leistung P_{el} berechnet (vgl. Gl. (2.14)). Letztere setzt sich aus dem Kurzschlussstrom I_{sc} , der offenen Klemmenspannung V_{oc} und dem Füllfaktor FF zusammen. Die schraffierte Fläche in Abb. 2.6(a) entspricht der elektrischen Leistung P_{el} .

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{Ph}} = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{Ph}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{Ph}}. \quad (2.14)$$

Im Idealfall der kurzgeschlossenen Solarzelle (d. h. es ist kein Verbrauchswiderstand parallel geschaltet) ist die Spannung zwischen Front- und Rückkontakt des pn-Übergangs gleich 0 V. Die Fermi-Niveaus beider Metall-Kontakte liegen auf dem gleichen Potential. Die photogenerateden Ladungen werden am pn-Übergang getrennt und fließen verlustfrei von Front- zu Rückkontakt und umgekehrt ($I_{sc} = I_L$). Die offene Klemmenspannung V_{oc} ist die Kenngröße des entgegengesetzten Grenzfalles. Der pn-Übergang ist nicht kontaktiert bzw. der Widerstand zwischen den Kontakten der n- und p-Seite ist unendlich groß. Es fließt kein Strom durch das Bauteil ($I = 0$ A). Die photogenerateden Elektronen fließen zur n- und die Löcher zur p-Seite ab und sammeln sich dort. Dadurch wird eine Spannung erzeugt, die der Bandverbiegung entgegenwirkt. Die offene Klemmenspannung ist daher durch die Größe der Bandverbiegung begrenzt. Wird $V_{oc} > V_{bi}$, bildet sich ein elektrisches Feld in die entgegengesetzte Richtung aus, das die Ladungsträger zurück zum pn-Übergang treibt. In der Realität sind Photostrom und Photospannung nicht unabhängig voneinander. Die maximale Leistung P_{el} der Solarzelle (idealer Arbeitspunkt) ist durch das Produkt des maximalen Photostroms I_m und der maximalen Photospannung V_m gegeben.

Der Füllfaktor gibt das Verhältnis zwischen dem Produkt $I_m \cdot V_m$ und dem Produkt der idealen Kenngrößen $I_{sc} \cdot V_{oc}$ an. Je größer der Füllfaktor, d. h. je größer die eingeschlossene Fläche zwischen der grünen Kurve und den Achsen des vierten Quadranten, desto höher

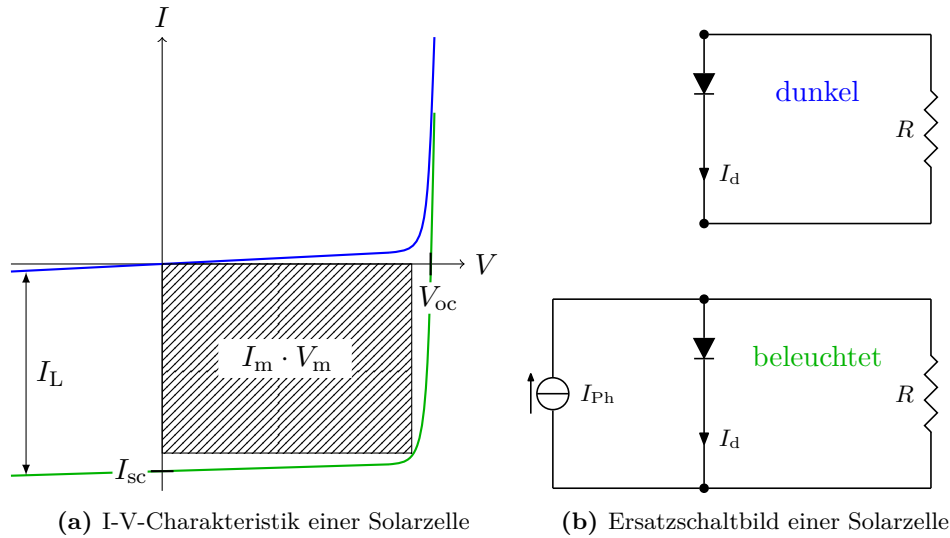


Abbildung 2.6: (a) zeigt die I-V-Charakteristik einer Solarzelle. (b) zeigt die Ersatzschaltbilder einer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung.

ist die Energieumwandlung der Solarzelle.

2.1.4 pn-Heteroübergang

Die pn-Heterostruktur besteht, im Gegensatz zu der zuvor betrachteten pn-Homostruktur, aus mindestens zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien, wobei das eine Material ein n-Typ und das andere ein p-Typ Halbleiter ist. Im Folgenden werden diese als HL-A bzw. HL-B bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten bzw. Bandlücken kommt es bei einem Halbleiter-Heterokontakt zu einem Versatz von Leitungs- und Valenzband (Band-Offset oder Band-Diskontinuität). Man unterscheidet dabei drei Arten von Heterostrukturen. In Abb. 2.7 sind diese für die Flachband-Situation (ohne Bandverbiegung) dargestellt. Typ I wird als eingeschlossene Bandlücke (engl.: straddled gap), Typ II als versetzte Bandlücke (engl.: staggered gap) und Typ III als unterbrochene Bandlücke (engl.: broken gap) bezeichnet. Nach Konvention ist der Valenzband-Offset $\Delta E_{VB} > 0$, wenn $E_{VB}^A < E_{VB}^B$ und der Leitungsband-Offset $\Delta E_{LB} > 0$, wenn $E_{LB}^A > E_{LB}^B$ (für $E_g^A > E_g^B$). Dies bedeutet, dass Typ I vorliegt, wenn beide Diskontinuitäten gleiche Vorzeichen und Typ II, wenn die Diskontinuitäten unterschiedliche Vorzeichen tragen. Die Band-Offsets sind folgendermaßen mit den Bandlücken verknüpft:

$$E_g^A - E_g^B = \Delta E_{VB} + \Delta E_{LB}. \quad (2.15)$$

Anhand von Gleichung (2.15) wird die Wahl der Vorzeichen für ΔE_{VB} und ΔE_{LB} klar. Vertauscht man A und B, kehren sich die Vorzeichen der Band-Diskontinuitäten jeweils um und die Beträge bleiben gleich. Typ III bildet eine Ausnahme, da sich hier die Band-Offsets überlappen. Im Folgenden werden ausschließlich Übergänge des Typs I und II einbezogen. In Abb. 2.8 sind beide Typen für einen pn-Heterokontakt im thermodynamischen Gleichgewicht skizziert. HL-A (n-Typ) besitzt eine größere Bandlücke als HL-B (p-Typ), wie es sich bei

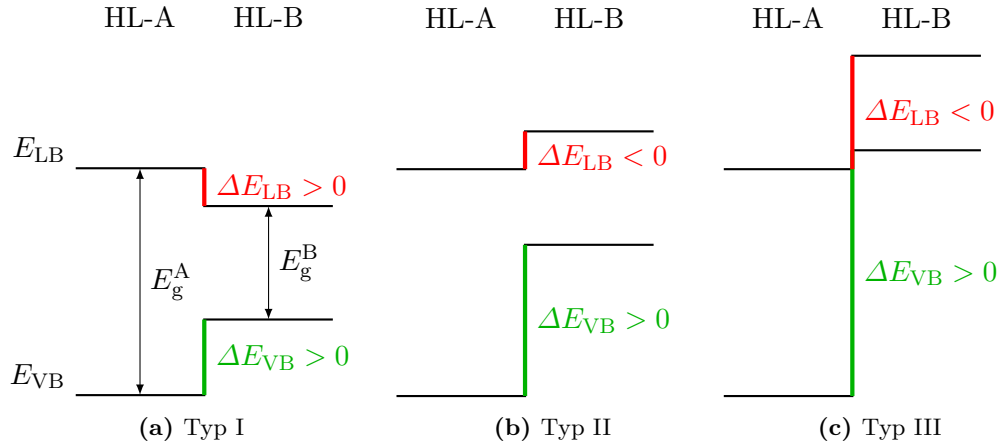


Abbildung 2.7: Flachband-Darstellung des HL-Heteroübergangs. Die Übergänge werden in drei Klassen eingeteilt: **(a)** Typ I, die eingeschlossene Bandlücke (engl.: straddled gap), **(b)** Typ II, die versetzte Bandlücke (engl.: staggered gap) und **(c)** Typ III, die unterbrochene Bandlücke (engl.: broken gap). Die Diskontinuitäten für das Leitungsband ΔE_{LB} sind rot und für das Valenzband ΔE_{VB} grün markiert.

einer typischen Dünnschicht-Solarzellen-Heterostruktur (Fenster/Absorber-Struktur) mit einem transparenten, n-leitfähigen Halbleiter mit großer Bandlücke (engl.: wide band gap) und einem p-Typ Absorber mit einer kleineren Bandlücke (zur Absorption im sichtbaren Bereich) der Fall ist. Abb. 2.8(a) zeigt die Ausbildung einer Barriere im Leitungsband für die Majoritätsladungsträger, einen so genannten *spike*. In Abb. 2.8(b) bildet sich eine Klippe (engl.: cliff) im Leitungsband aus. Abb. 2.8(c) zeigt den Zusammenhang zwischen den charakteristischen Größen I_{sc} , V_{oc} , η und der Leitungsband-Diskontinuität ΔE_{LB} . Im Fall der eingeschlossenen Bandlücke (Typ I) können die photogenerierten Elektronen im Leitungsband die Barriere ($\Delta E_{LB} > 0$) bis zu einer gewissen Höhe überwinden (teilweise durch quantenmechanisches Tunneln). Bis zu dieser kritischen Höhe ist der Kurzschlussstrom I_{sc} konstant. Ist der Potentialwall zu groß, kommt der Strom der Elektronen zum Erliegen und die Solarzelle kann die Lichtenergie nicht weiter in elektrische Energie umwandeln. Bildet sich ein Typ II pn-Heteroübergang zwischen Fenster und Absorber aus, sinkt die offene Klemmenspannung V_{oc} und ebenfalls die Effizienz der Solarzelle linear mit dem Anstieg der Leitungsband-Diskontinuität. Durch die Ausbildung eines cliffs entsteht keine Barriere für die Majoritäten, jedoch sinkt das Einbaupotential V_{bi} mit steigendem negativen Leitungsband-Offset und damit auch die offene Klemmenspannung. Das resultierende elektrische Feld, das zum Trennen und Abführen der generierten Ladungen nötig ist, ist somit schwächer. Dadurch steigt die Rekombinationsrate an der Grenzfläche an. Daraus folgt ein Leistungseinbruch der Solarzelle. Für Dünnschicht-Solarzellen ist, wie Abb. 2.8 zu entnehmen ist, die Situation angeglichenener Leitungsbander oder ein kleiner positiver Leitungsband-Versatz optimal. Für die bekannten Dünnschicht-Solarzellen der CIS- und CIGS-Systeme¹ wurde dieses Verhalten von MINEMOTO et al. [Min01a; Min01b] simuliert

¹ Abkürzungen der Materialsysteme: CuInSe₂ (CIS) und Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)

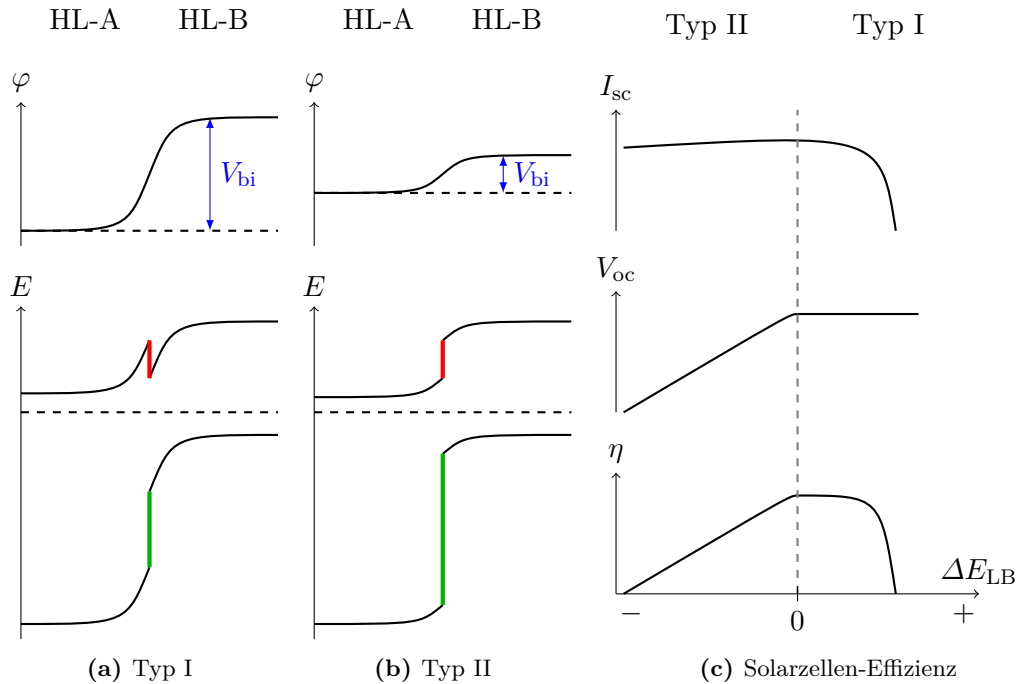


Abbildung 2.8: Darstellung des pn-Heteroübergangs mit Bandverbiegung im thermodynamischen Gleichgewicht. **(a)** Typ I bildet im Leitungsband eine zackenförmige Barriere (engl.: spike) für die photogenerierten Elektronen aus. **(b)** Typ II erzeugt eine Klippe (engl.: cliff) für diese Ladungsträger. **(c)** zeigt das Verhalten der charakteristischen Größen I_{sc} , V_{oc} und η in Abhängigkeit des Leitungsband-Offsets ΔE_{LB} .

und mit experimentellen Ergebnissen verifiziert.

Die Band-Diskontinuitäten sind, wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, von entscheidender Bedeutung bzgl. der Funktionsweise von Halbleiterbauelementen. Daher ist man daran interessiert, die Bandanpassung für einen Heterokontakt möglichst genau vorherzusagen, um effiziente Bauteile zu entwickeln. Die Unsicherheit sollte nur wenige Zehntel Volt betragen. Die besten Ergebnisse werden zur Zeit mit experimentellen Methoden erzielt. Die experimentelle Bestimmung der Band-Offsets lässt sich bis heute nicht durch ein umfassendes theoretisches Modell ersetzen [Kle00]. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene semi-empirische und theoretische Modelle entwickelt und diskutiert. Alle Modelle gehen zunächst von einem idealen, abrupten (innerhalb von zwei Atomlagen stattfindenden) Grenzflächenübergang aus. Ein scharfer Übergang kann annähernd mittels epitaktischem Wachstum, wie z. B. mit der Molekularstrahl-Epitaxie, hergestellt werden kann. Ein weiteres Problem ist die Wahl eines geeigneten Energie-Referenz-Niveaus. Das Fermi-Niveau eignet sich nicht als Referenz für die Bandanpassung, da es in einem Halbleiter, im Gegensatz zu einem Metall, keinen festgelegten Energiewert besitzt (vgl. Abschnitt 2.1.3: Abb. 2.3, Abb. 2.4; Abschnitt 2.1.4: Abb. 2.9(b)). 1962 entwickelte ANDERSON [And62] das erste semi-empirische Modell für die Vorhersage der Bandanpassung von Halbleiter-Heterostrukturen, welches heute als die *Elektronenaffinitäts-Regel* bekannt ist (vgl. Gl. (2.16)). Das

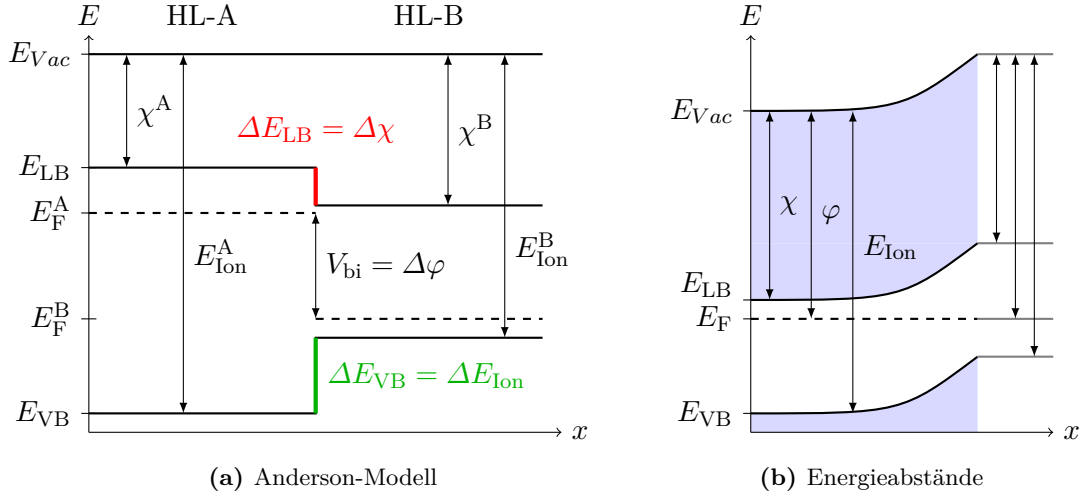


Abbildung 2.9: (a) zeigt den Halbleiter-Hetero-Kontakt mit angeglichenen Vakuum-Niveaus nach dem Anderson-Modell. (b) zeigt die auf Vakuum-Niveau bezogenen Energieabstände.

Anderson-Modell beruht auf der gleichen Annahme wie das Schottky-Modell zur Berechnung der Barrierenhöhen eines Metall-Halbleiter-Kontakts [Sch39]. In beiden Fällen wird die Annahme getroffen, dass sich beim Kontakt zweier Materialien mit unterschiedlichen Bandlücken die Vakuum-Niveaus angleichen und als Referenzenergie dienen (siehe Abb. 2.9(a)). Danach ergibt sich der Leitungsband-Versatz eines Halbleiter-Halbleiter-Kontakts direkt aus der Differenz der Elektronenaffinitäten:

$$\Delta E_{LB} = \chi^A - \chi^B. \quad (2.16)$$

Die Elektronenaffinität χ , die Austrittsarbeit φ und die Ionisationsenergie E_{Ion} sind im eigentlichen Sinne oberflächenspezifische Größen. Wie in Abb. 2.9(b) gezeigt, verläuft das Vakuum-Niveau parallel zu Leitungs- und Valenzband. Es wird klar, dass die Elektronenaffinität χ und die Ionisationsenergie E_{Ion} auch als Flachband-Parameter behandelt werden können, die Austrittsarbeit jedoch nicht.

Die Atome und Moleküle der Oberflächen bzw. Grenzflächen ordnen sich aus Gründen der Energieeffizienz i. Allg. neu an (Rekonstruktion). Es folgt eine Ladungsumverteilung im Grenzgebiet und damit eine Änderung der Oberflächenpotentiale χ , φ und E_{Ion} . Daher eignen sich diese Größen nicht für eine genaue Vorhersage der Band-Diskontinuitäten. Des weiteren wird im Anderson-Modell die Ausbildung von Dipolen an der Grenzfläche, in Form von Oberflächen-, polaren Halbleitergrenzflächen- oder Metall-induzierten Grenzflächenzuständen, nicht berücksichtigt. Die Breite solcher Dipolschichten erstreckt sich über wenige Atomlagen und kann eine zusätzliche Verschiebung der Bänder um einige Zehntel Elektronenvolt erzeugen. Das Anderson-Modell kann daher nur als grobe Abschätzung angesehen werden und ist somit nicht zur Vorhersage der Bandanpassung zu empfehlen [Iba09; Kle00; Kro75]. Trotzdem wird dieses Modell auch heutzutage noch oft angewandt, da die Berechnung sehr einfach ist und die Elektronenaffinitäten für viele Elemente und

einige Verbindungshalbleiter verfügbar sind [Cap87; Lin15; Sze07]. Das Anderson-Modell wurde bereits in den 1970er Jahren unter anderem von KROEMER [Kro75] als ungenügend bezeichnet. Er stellte Forderungen auf, die ein Modell zur Beschreibung der Bandanpassung erfüllen muss, und schlug die Einführung eines neuen Referenzpotentials V_R vor, welches dem Maximum des Potentials zwischen benachbarten Atomen entspricht, vor. Zwei Jahre später veröffentlichte er in Zusammenarbeit mit FRENSLEY [Fre77] berechnete Bandanpassungen für Halbleiter der Gruppe IV und III-V sowie deren Legierungen, wie z. B. Ge-GaAs oder GaInAs-InP. Die Berechnungen der Bänder sind bezogen auf die elektrostatischen Potentiale im Volumen (engl.: bulk), basierend auf der Näherung selbst-konsistenter Pseudopotentiale und den Elektronegativitäten der nächsten Nachbarn. Im gleichen Jahr veröffentlichte HARRISON [Har77] ein LCAO-Modell (Lineare Kombination von Atomorbitalen) zur Berechnung dieser Halbleiter-Heterostrukturen und schlug die sp^3 -Hybrid-Orbitalenergie als Referenzpotential zum Vergleich mit experimentellen Ergebnissen vor [Har86].

BARDEEN [Bar47] entwickelte 1947 ein Modell zur Erklärung des sogenannten Fermi-Level-Pinnings, die Fähigkeit einiger Halbleiter, eine konstante Barrierenhöhe auszubilden, unabhängig vom kontaktierten Metall [Mey47]. Denn nach Schottky ist die Barrierenhöhe durch die Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\varphi$ definiert und somit abhängig vom Kontaktmaterial. Später führten TEJEDOR et al. [Tej77] das sogenannte Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} (engl.: charge neutrality level) für Oberflächenzustände ein. Diese Energie E_{CNL} ergibt sich aus der Verteilung der elektronischen Zustände innerhalb der Bandlücke, die aufgrund der gebrochenen Bindungen an der Oberfläche entstehen. Je größer die Dichte der geladenen Oberflächenzustände ist, desto größer ist die Bandverbiegung und umso näher ist das Fermi-Niveau am Ladungsneutralitätsniveau, um diese Ladungen zu neutralisieren. Die maximale Bandverbiegung ist erreicht, wenn $E_F = E_{\text{CNL}}$. Das bedeutet, dass bei genügend hoher Dichte der Oberflächenzustände das Fermi-Niveau im Bereich des Ladungsneutralitätsniveaus liegt, also fest *gepinnt* ist, unabhängig von der Dotierkonzentration. COWLEY und SZE [Cow65] entwickelten mit Hilfe des Ladungsneutralitätsniveaus ein Modell zur Bestimmung der Barrierenhöhen von Metall-Halbleiter-Kontakten, welches im Gegensatz zum Schottky-Modell das Fermi-Level-Pinning berücksichtigt. TERSOFF [Ter84], sowie CARDONA und CHRISTENSEN [Car87] entwickelten daraufhin ebenfalls anhand des Ladungsneutralitätsniveaus Modelle zur Vorhersage der Band-Diskontinuitäten. Seit Mitte der 1980er Jahre wurden vermehrt selbstkonsistente Berechnungen für spezifisch konstruierte Übergitterstrukturen (engl.: superlattice), sogenannte Superzellen, durchgeführt. Dabei wird die Bandstruktur für eine Superzelle (engl.: supercell) berechnet. Die Superzelle besteht aus n Monolagen des Halbleiters A gefolgt von n Monolagen des Halbleiters B. Die Anzahl der Monolagen n liegt zwischen 5 – 10 [Yu92]. Zu diesen Modellen zählen z. B. die *model solid theory* von VAN DE WALLE [Van89], das *linear muffin-tin model (LMTO)* von CHRISTENSEN [Chr88a; Chr88b], sowie LAMBRECHT und SEGALL [Lam88] oder das *interface bond polarity model (IBP)* von LAMBRECHT et al. [Lam90a; Lam90b]. Für weiterführende Informationen sei an dieser Stelle auf das Werk von YU et al. [Yu92] verwiesen. Dort wurde die historische Entwicklung der theoretischen Modelle und die daraus resultierenden Band-Diskontinuitäten für verschiedene Materialsysteme vergleichend zusammengefasst. Auch der Vergleich mit einigen experimentellen Daten ist dort zu finden.

All diese Modelle ersetzen die experimentelle Untersuchung der realen Heterostruktur jedoch nicht. Aber auch die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Band-Offsets sind nicht trivial. Diese Methoden lassen sich in drei Kategorien einteilen: optische, elektrische und photoelektrische Spektroskopie.

Für multiple Quantentopf-Strukturen (QW, engl.: quantum well), wie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ finden optische Methoden, wie z. B. temperaturabhängige Photolumineszenz (optische Absorption) ihre Anwendung [Din75; Din74]. Es handelt sich hierbei um eine indirekte Bestimmung der Band-Diskontinuitäten durch Anpassen theoretisch berechneter Energien für gebundene QW-Zustände an die experimentell aufgenommenen Spektren. Dabei hängen die berechneten Energien stark von der Genauigkeit der effektiven Massen und der Topfbreite sowie dem parabolischen Charakter der Bänder ab. Die Verbesserung der Parabolizität in den QW-Strukturen sowie genauere Werte der effektiven Massen führten schließlich auch zu genaueren Werten der berechneten Band-Diskontinuitäten [Mil84a; Mil84b]. Für sogenannte verdünnte magnetische QW-Strukturen, wie $\text{CdTe}/\text{CdMnTe}$ eignen sich auch magneto-optische Verfahren [Cla86], da extern angelegte Magnetfelder die Barrierenhöhen modulieren. Einen Vergleich dieser beiden Methoden wurde von KUHN-HEINRICH et al. [Kuh94] angestellt und kritisch diskutiert. Diese Methoden beschränken sich auf leuchtende und magnetische Halbleiter.

Elektrische Messungen an Halbleiterbauelementen werden auch zur Bestimmung der Band-Offsets verwendet. Mittels thermionischer Emission kann eine thermionische Stromdichte gemessen werden, die sich näherungsweise mit $j \approx A \cdot T^2 \exp(-\phi/k_B T)$ beschreiben lässt. Aus den temperaturabhängigen I-V-Charakteristiken werden die Barrierenhöhen ermittelt, woraus wiederum der Leitungs- und Valenzband-Versatz abgeleitet wird [Arn84; Bat86; Bat85; Hic85].

Mittels C-V-Profilen von Bauelementen lassen sich ebenfalls die Band-Offsets bestimmen [For81; Oku85; Peo83], wie KROEMER et al. [Kro80] bereits 1980 zeigen konnten. Eine vereinfachte Variante von Kroemers Methode für Halbleiter mit konstanter Dotierung wurde später von verschiedenen Gruppen angewandt [Nak89; Sha76a; Sha76b; Sri86]. Weitere Methoden basieren auf der Messung der Ladungsträgerdichte von zweidimensionalen Elektronengasstrukturen [Wan84; Wan85] oder der Bestimmung der Energieschwellenwerte durch inneren Photoemission anhand des Einsetzens des Photostroms [Abs88; Haa87].

In dieser Arbeit wurde die Methode der Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der Bandanpassung gewählt, die hauptsächlich auf den Arbeiten von KRAUT, GRAND, WALDROP und KOWALCZYK beruht [Kra80; Kra83]. Die Photoelektronenspektren zeigen eine Art Zustandsdichte der Heterostruktur. Die Valenzband-Diskontinuität lässt sich, im Gegensatz zu den optischen und elektrischen Verfahren, direkt aus den Spektren ermitteln. Eine hohe spektroskopische Auflösung, die korrekte physikalische und chemische Interpretation der Photoelektronen-Experimente und eine exakte Positionsbestimmung der Linien sind unerlässlich für die genaue Bestimmung des Valenzband-Offsets. Der Übersichtsartikel von KLEIN et al. [Kle12b] im Bunsen-Magazin fasst die prinzipielle Vorgehensweise mittels moderner Analyse- und Herstellungsverfahren zusammen. Im folgenden Abschnitt sind die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie zusammengefasst. Näheres über die in dieser Arbeit angewandte experimentelle Methodik zur Bestimmung der Valenzband-Diskontinuität ist in Kapitel 3 zu finden.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem photoelektrischen Effekt, der auf die Theorien Einsteins aus den frühen Jahren des letzten Jahrhunderts zurückgeht [Ein05; Ein06]. 1921 erhielt Albert Einstein den Nobelpreis unter anderem für die Formulierung der Lichtquantenhypothese (vgl. Gl. (2.17)). Es gibt unterschiedliche Varianten der PES, wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) oder PES mit Synchrotronstrahlung. Sie unterscheiden sich i. Allg. durch die Energien des verwendeten Lichts und damit einhergehenden Eigenschaften, wie die Ausdringtiefe der Elektronen (siehe Abb. 2.10(b)), Absorptions- und Resonanzeffekte. Bei der PES werden Elektronen mit Licht einer bestimmten Energie $h\nu$ aus einer Probe (Festkörper, Flüssigkeiten, Gase) ausgelöst. Die Geschwindigkeit bzw. die kinetische Energie der Elektronen wird analysiert. Für die Energiebilanz des Experiments folgt nach Einstein:

$$h\nu = E_B^V + E_{\text{Kin}}. \quad (2.17)$$

h ist das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz des Lichts und $h\nu$ die Lichtquantenenergie. E_B^V ist die Bindungsenergie des Elektrons, die aufgebracht werden muss, um das Elektron aus dem Atom auszulösen. E_{Kin} entspricht der kinetischen Energie, die das emittierte Elektron noch besitzt, wenn es das Vakuum-Niveau erreicht hat. In Abb. 2.10 zeigt die linke Grafik den schematischen Aufbau eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments und die rechte Grafik zeigt den Verlauf der inelastischen mittleren freien Weglänge (IMFP) der Elektronen λ_e in Materie [Sea79]. Der Winkel γ beschreibt die Anordnung der Licht-

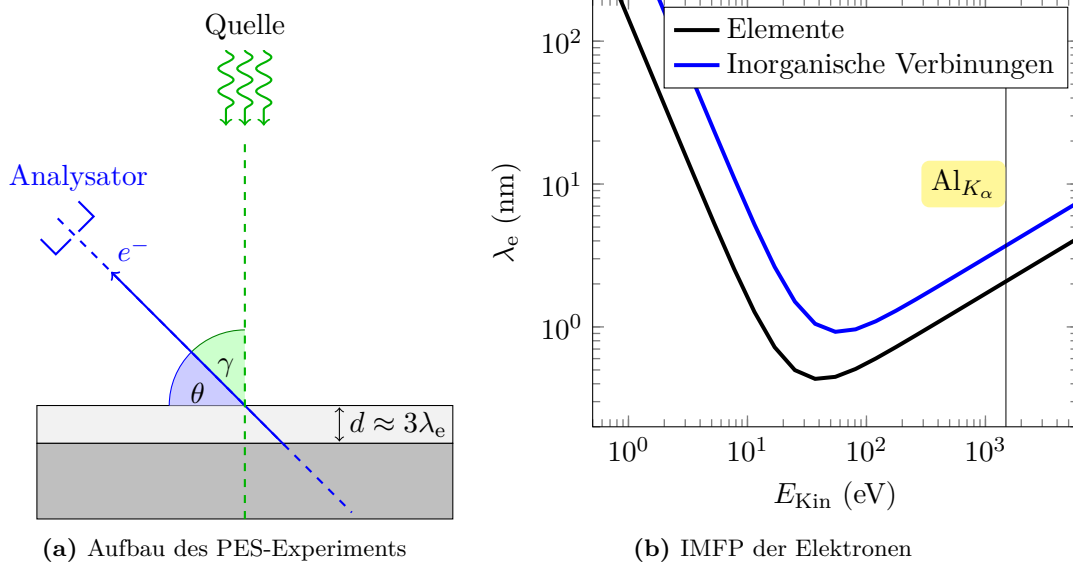


Abbildung 2.10: (a) zeigt den schematischen PES-Aufbau. γ ist der *Quell-Winkel* zwischen der Lichtquelle und dem Analysator. θ ist der *Austrittswinkel*, den die analysierten Elektronen mit der Probenoberfläche einschließen. (b) zeigt den gemittelten Verlauf der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen berechnet für gemessene Werte von Elementen (schwarz) und anorganischen Verbindungen (blau)

quelle zum Analysator und wird als *Quell-Winkel* (engl.: source angle) bezeichnet. θ ist der *Austrittswinkel* und schließt die Richtung der Elektronen, die zum Analysator wandern und die Probenoberfläche ein. Diese beiden Winkel sind unabhängig voneinander. Winkelaufgelöste Experimente können durch das Verkippen des Probenhalters realisiert werden. Dabei wird θ verändert, während γ konstant bleibt. Mit einem Standard-XPS-Instrument werden winkelaufgelöste Profile zur zerstörungsfreien Tiefenanalyse bis ca. $z = 3\lambda_e$ erstellt. Aufgrund der intensiven Synchrotronstrahlung lassen sich am Beschleuniger sogar Banddiagramme des Valenzbands aus den winkelaufgelösten Daten des PES-Experiments berechnen.

2.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

In den 1960er Jahren entwickelte die Gruppe um Kai Siegbahn in Schweden die Technik zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). 1981 wurde Siegbahn für seine Arbeit mit dem Nobelpreis bedacht. Aufgrund des Anwendungsgebiets wurde die Methode zunächst als Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) bezeichnet. Dies ist auch heutzutage noch eine übliche Bezeichnung. Meist wird ein XPS-Instrument nicht nur mit einer Röntgenquelle, sondern auch mit einer Elektronenquelle für die Augerspektroskopie und einer UV-Quelle zur UPS ausgestattet. ESCA ist ein Überbegriff, der aber gleichzeitig hauptsächlich mit XPS in Verbindung gebracht wird. Bei der XPS wird die zu analysierende Probe mit (monochromatischem) Röntgenlicht einer charakteristischen Wellenlänge (Energie), i. d. R. handelt es sich um den K_α -Übergang, bestrahlt. Die emittierten Elektronen werden mit einem sphärischen Spektrometer anhand ihrer kinetischen Energie analysiert und von einem Mehrkanaldetektor gezählt. Das resultierende Spektrum zeigt die Intensität I in Anzahl der Elektronen pro Sekunde (CPS, engl.: counts per second) gegen die Bindungsenergie E_B^V in Elektronenvolt. In Abb. 2.11 ist das XPS-Übersichts-Spektrum einer polykristallinen Cu_2O -Dünnschicht zu sehen. Im aufgenommenen Energiebereich (-5 eV bis 1050 eV) sind die prominenten Photoelektronenlinien von Kupfer $\text{Cu } 2p_{1/2}$ bei $952,6\text{ eV}$ und $\text{Cu } 2p_{3/2}$ bei $932,7\text{ eV}$ sowie von Sauerstoff $\text{O } 1s$ bei $530,4\text{ eV}$ zu sehen. Die Augerelektronenlinien Cu LMM von Kupfer liegen im Bereich von 549 eV bis 720 eV . Auf der rechten Seite des Spektrums, im niedrigen Bindungsenergiebereich von -5 eV bis 122 eV , finden sich die weniger intensiven Photoelektronenlinien der Orbitale $3s$, $3p$ und $3d$ von Kupfer und des Valenzbandes (VB), dessen Kante markiert ist.

Die im XPS-Spektrum auftretenden Signale werden in Photoelektronen- und Augerelektronenlinien unterteilt und beruhen auf den gleichnamigen physikalischen Effekten. Beim photoelektrischen Effekt wird ein Elektron im Grundzustand (Anfangszustand) durch die Wechselwirkung mit einem Röntgenphoton aus der Atomhülle entfernt. Man spricht auch vom *Anheben* des Elektrons über Vakuum-Niveau. Das Atom bleibt im einfach ionisierten Endzustand zurück. Während der Messung befindet sich das System in einem stationären Gleichgewicht zwischen Anfangs- und Endzustand, da Elektronen durch elektrische Kontaktierung oder Neutralisation die Niveaus nach der Emission wieder besetzen können. Die Bindungsenergie dem Wert dieses stationären Zustands. Für nähere Informationen zur Berechnung der Anfangs- und Endzustandsenergien sei an dieser Stelle auf die Arbeit von KOOPMANS [Koo34] verwiesen. Die Bindungsenergie des emittierten Photoelektrons ist

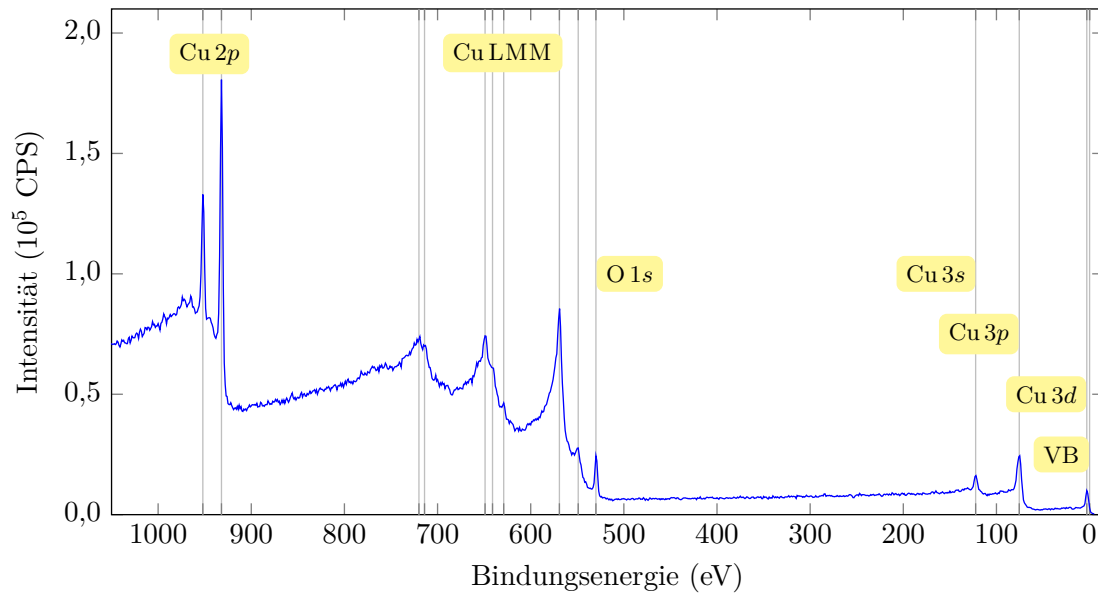


Abbildung 2.11: XPS-Übersichts-Spektrum einer polykristallinen Cu_2O -Dünnschicht. Im aufgenommenen Energiebereich (-5 eV bis 1050 eV) sind die Photoelektronenlinien $2p$, $3s$, $3p$ und $3d$ von Kupfer, die $1s$ -Photoelektronenlinie von Sauerstoff, die Augerelektronenlinien Cu LMM von Kupfer (549 eV bis 720 eV) und die Valenzbandkante (VB) zu sehen.

durch Gleichung (2.18) gegeben:

$$E_B^F = h\nu - E_{\text{Kin}}^* - \phi_S. \quad (2.18)$$

E_B^F ist die Bindungsenergie des Elektrons bezogen auf das Fermi-Niveau. E_{Kin}^* ist die gemessene kinetische Energie der Elektronen und ϕ_S die Austrittsarbeit des Spektrometers. Das Fermi-Niveau entspricht der Bindungsenergie $E_B^F = 0\text{ eV}$ (per Definition) und wird mittels reinem Silber und (oder) Gold und (oder) Kupfer kalibriert. Isolierende Proben können nicht auf das Potential des Spektrometers kalibriert werden. Sie laden sich aufgrund des Elektronenverlusts positiv auf. Es bildet sich ein elektrisches Feld zwischen Probenoberfläche und Analysator. Die emittierten Elektronen werden auf dem Weg zum Analysator abgebremst und teilweise von der Probe reabsorbiert. Die Anzahl der Elektronen, die den Analysator erreichen, reduziert sich und die kinetische Energie wird verringert. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Im XPS-Spektrum zeigt sich dies durch die Verschiebung aller Linien zu höherer Bindungsenergie und niedrigeren Intensitäten. Durch die Neutralisation der Probenoberfläche mit einem Gemisch aus langsamen Elektronen und Argon-Ionen mit einem konstanten elektrischen Potential wird den Aufladungseffekten entgegengewirkt. Durch diese Neutralisation wird die Intensität in den XPS-Spektren deutlich verbessert. Das Neutralisationspotential (variabel einstellbar) kann als Referenz-Niveau verwendet werden. Da es bei isolierenden Proben kein allgemeines Referenz-Niveau gibt, wie es die Austrittsarbeit des Spektrometers im leitfähigen Kontakt darstellt, werden die Spektren i. Allg. auf das C $1s$ -Signal des adventiven Kohlenstoffs bezogen. Die C-C und C-H Bindungen

des angelagerten Kohlenstoffs sind nahezu auf jeder Probe zu finden. Bei der Kalibrierung des Fermi-Niveaus anhand der Metalle wird die Position des C 1s-Signals bestimmt. In der Literatur finden sich Werte für E_B von 284,6 bis 285,0 eV auf die das C 1s-Signal bezogen wird. Im Idealfall gäbe es einen Referenzwert für alle ESCA-Anlagen, für jede Winkeleinstellung und für jede Kohlenstoffbedeckung. In der Realität schwanken die Werte jedoch stark und daher ist bei der Referenzierung auf das C 1s-Signal und den Vergleich absoluter Energiepositionen Vorsicht geboten [Nau12]. Bessere Werkzeuge zum Vergleich feiner Energieunterschiede in der Größenordnung der Unsicherheit des C 1s-Signals sind die Energiedifferenzen und der Augerparameter (siehe Abschnitt 2.2.4). Diese sind unabhängig von aufladungsbedingten Verschiebungen.

Die Intensität des Photoelektronensignals ist proportional zum Ionisations-Wirkungsquerschnitt, der sogenannten relativen Sensitivität, und der Konzentration des Elements. Mittels XPS kann eine quantitative Analyse der in der Probe enthaltenen Elemente durchgeführt werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Da jedes Element einen einzigartigen Satz von Bindungsenergien besitzt, wird XPS zur Identifikation von Elementen benutzt. Die Variationen der Bindungsenergien eines Signals aufgrund der chemischen Umgebung und der Polarisierbarkeit wird als chemische Verschiebung (engl.: chemical shift) bezeichnet. Mit XPS können chemische Zustände (Phasen) bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.2.4).

Der Augereffekt ist eine Folge der Photoionisation. Das entstandene Loch wird nach der natürlichen Lebensdauer (ca. 10^{-14} s) des Zustands durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau wieder besetzt. Die Übergangsenergie des Transitelektrons wird strahlungsfrei an ein energetisch benachbartes Elektron übergeben, das als Augerelektron emittiert wird. Danach bleibt das Atom in einem zweifach-ionisierten Endzustand mit zwei Lochzuständen auf dem gleichen oder benachbarten Energieniveaus zurück. Der Augerprozess und die Energie des Augerelektrons werden in Abschnitt 2.2.4 noch einmal

Tabelle 2.1: Röntgen- und spektroskopische Notation

Quantenzahl			Röntgen-Suffix	Röntgen-Level	Spektroskop. Level
n	l	j			
1	0	$1/2$	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	$1/2$	1	L ₁	$2s_{1/2}$
2	1	$1/2$	2	L ₂	$2p_{1/2}$
2	1	$3/2$	3	L ₃	$2p_{3/2}$
3	0	$1/2$	1	M ₁	$3s_{1/2}$
3	1	$1/2$	2	M ₂	$3p_{1/2}$
3	1	$3/2$	3	M ₃	$3p_{3/2}$
3	2	$3/2$	4	M ₄	$3d_{3/2}$
3	2	$5/2$	5	M ₅	$3d_{5/2}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

aufgegriffen. Der konkurrierende Prozess der Röntgenfluoreszenz ist in dem betrachteten Energiebereich vernachlässigbar. Die Analyse solcher Röntgenphotonen findet mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy) in der Rasterelektronen- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Anwendung.

Zur Unterscheidung der Photoelektronen- und Augerelektronensignale und aufgrund der verschiedenen Endzustandseffekte werden zwei Nomenklaturen verwendet. Die Notation der Photoelektronenlinien folgt der spektroskopischen Notation anhand von nlj . Das Level des Elektrons ist durch die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, die Bahndrehimpulsquantenzahl $l = s, p, d, \dots$, die Spinquantenzahl $s = 1/2$ bzw. die Gesamtdrehimpulsquantenzahl $j = |l \pm s| = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ eindeutig bestimmt. Dazu wird die Abkürzung des Elementnames vorangestellt, wie z. B. $\text{Cu } 2p_{3/2}$.

Für die Bezeichnung der Augerelektronen wird die Röntgen-Notation verwendet, wie z. B. $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$. Hierbei werden die Hauptquantenzahlen n durch die historischen Schalenbezeichnungen K, L, M, N, \dots und die Kombinationen aus l und j durch eine fortlaufende Nummerierung (Röntgen-Suffix), die für jede Hauptquantenzahl neu startet, ersetzt. Der Zusammenhang zwischen den Nomenklaturen und den Energieniveaus ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

2.2.2 Linienform und Untergrund

Der Untergrund des XPS-Spektrums rührt von inelastisch gestreuten Elektronen her. Die Anregungstiefe der verwendeten Röntgenstrahlung liegt im Bereich von $1 - 10 \mu\text{m}$. Die Ausdringtiefe der Elektronen ist jedoch nur $5 - 10 \text{ nm}$ groß (vgl. Abb. 2.10(b)). Mit der Tiefe nimmt die Anzahl der Elektronen, die die Probe verlassen, exponentiell ab:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda_e \sin \theta}\right). \quad (2.19)$$

z ist die Ausdringtiefe. λ_e ist außer von der Energie auch vom Material abhängig [Bri83; Mou92; Nau12; Sea79; Sea01]. Aus der exponentiellen Abnahme der Intensität lässt sich abschätzen, dass 95 % der emittierten Elektronen aus Tiefen von $z \leq 3\lambda_e$ stammen.

Im Folgenden werden die Anpassungsfunktionen für den Untergrund und die Signale des XPS-Spektrums beschrieben. Ein Überblick über die Funktionen ist in Tabelle 2.2 zu sehen. In Abb. 2.12 sind beispielhaft zwei unterschiedliche Anpassungsvarianten desselben Signals gezeigt. Die Daten sind in beiden Graphen jeweils als Kreise dargestellt. Eine Entmischung in die Komponenten wird durch die farbigen Anpassungsfunktionen widergegeben und die graue Linie entspricht der Superposition dieser Komponenten. Unterhalb der Graphen ist der qualitative Verlauf des Residuums dargestellt, welcher die Abweichung der Anpassung von den Daten widerspiegelt. Der Untergrund eines XPS-Spektrums kann durch eine Vielzahl von Funktionen angenähert werden: lineare, Polynom-, Spline-, Shirley- oder Tougaard-Funktionen etc. [Shi72; Tou97]. Die Anzahl der Funktionen und ihrer Kombinationsvarianten wächst stetig weiter [Fai11]. Der Grund dafür ist die Unsicherheit, die in der Anpassung des inelastischen Streuuntergrunds liegt. Bei der praktischen Arbeit mit XPS-Spektren findet hauptsächlich die Shirley-Methode Anwendung. Sie beruht auf einem iterativen Flächenvergleich des beim Maximum geteilten Signals. Dadurch wird

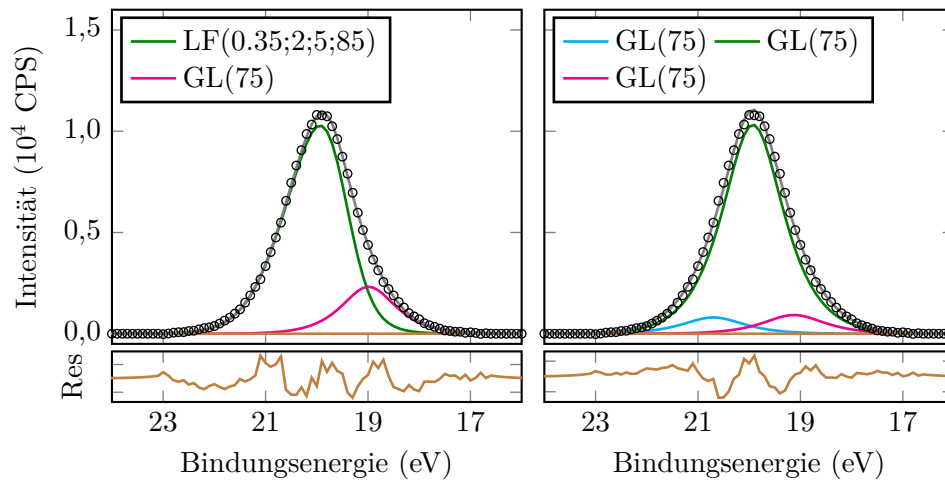


Abbildung 2.12: Darstellung von zwei unterschiedlichen Anpassungsvarianten. Links wurde eine LF- und eine GL-Funktion und rechts drei GL-Funktionen zur Anpassung des Signals verwendet. In beiden Fällen wurde das hier gezeigt 3d-Signal des (Al,Ga)N mit einem linearen Untergrund angepasst, der bereits subtrahiert wurde

der statistische Verlauf (exponentielle Abnahme von hoher zu niedriger Bindungsenergie) des Streuuntergrunds berücksichtigt. Die Anfangsbedingungen ergeben sich direkt aus den Intensitäten des Untergrunds an den Rändern des angenäherten Bereichs. Es werden keine weiteren Parameter zur Berechnung benötigt. Die Shirley-Methode berücksichtigt keine physikalischen Phänomene, wie z. B. den Energieverlust durch Plasmonenanregung. Tougaard hat sich in seinen Arbeiten mit dieser Problematik beschäftigt und auf der Basis von Energieverlustspektren den *universellen Wirkungsquerschnitt* (siehe $F(x)$ in Tabelle 2.2) für Metalle und deren Oxide definiert [Tou87a; Tou87b; Tou89; Tou88; Tou97; Tou82]. Der *Drei-Parameter universelle Wirkungsquerschnitt* ist eine Erweiterung für Polymere und einzelne Materialien. Tougaard hat auf der statistischen Grundlage vieler Messungen Parametersätze für Metalle, Metalloxide, Polymere und speziell für Silizium, Siliziumdioxid, Germanium und Aluminium bestimmt. Der Vorteil des Tougaard-Untergrunds ist die Berücksichtigung physikalischer Effekte in der Untergrundform bei bekannten Parametern. Die exakten Parameter zu bestimmen ist jedoch sehr komplex. Die Parameter lassen sich nicht aus dem XPS-Spektrum entnehmen. Es wird eine weitere Analyse in Form der Reflektions-Elektronen-Energieverlustspektroskopie (REELS) notwendig. Die Parametersätze von Tougaard für Metalle und Metalloxide eignen sich nur bedingt zur Anwendung, da es sich um Durchschnittswerte handelt.

Ist die Intensitätsdifferenz des Untergrunds vor und hinter dem betrachteten Signal sehr klein, ist die Verwendung eines linearen Untergrunds üblich. So wird beispielsweise beim Kohlenstoff-Signal C 1s häufig eine lineare Untergrundfunktion verwendet. In der praktischen Anwendung werden die unterschiedlichen Möglichkeiten vergleichend betrachtet und anschließend eine Variante gewählt. Zur besseren Vergleichbarkeit wird die gewählte Untergrundfunktion für zukünftige Analysen beibehalten, es sei denn, neue Beobachtungen rechtfertigten eine Änderung. Die Linienform der Photoelektronensignale ist i. Allg.

Tabelle 2.2: Anpassungsfunktionen [Don70; Fai15a; Fai15b; Fai11; Shi72; Tou97]

Funktion	Name
$S(e) = I_2 + (I_1 - I_2) \cdot \frac{A_2(e)}{A_1(e) + A_2(e)}$	Shirley
$T(e) = \int_e^{\infty} F(e' - e) SP(e) de'$ mit $F(x) = \frac{Bx}{(C+x^2)^2}$	Tougaard
$G(x : e, f, m) = \exp \left[-4 \ln 2 \left(1 - \frac{m}{100} \right) \left(\frac{x-e}{f} \right)^2 \right]$	Gauß
$L(x : e, f, m) = \left[1 + 4 \frac{m}{100} \left(\frac{x-e}{f} \right)^2 \right]^{-1}$	Lorentz
$GL(m) = GL(x : e, f, m) = G(x : e, f, m) \cdot L(x : e, f, m)$	Voigt
$SGL(m) = SGL(x : e, f, m) = \left(1 - \frac{m}{100} \right) G(x : e, f, m) + \frac{m}{100} L(x : e, f, m)$	Voigt
$DS(x : \alpha, f, e) = \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \tan^{-1} \left(\frac{x-e}{f} \right) \right] \cdot \left[(f^2 + (x-e)^2)^{\frac{1-\alpha}{2}} \right]^{-1}$	Doniach-Sunjic
$LA(x : \alpha, \beta, f, e, n) = LA(x : \alpha, \beta, f, e) * G(x : f, e, n)$	asym. Voigt
$LF(x : \alpha, \beta, f, e, w, n) = LD(x : \alpha, \beta, f, e, w) * G(x : f, e, n)$	asym. Voigt

symmetrisch und die Superposition einer Gauß/Lorentzkurve:

$$V(t) = (L * G)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) G(t - \tau) d\tau. \quad (2.20)$$

Die Voigt-Funktion V ist definiert als Faltung der Gauß-Funktion G und der Lorentz-Funktion L . Das Produkt GL und die Summe SGL der beiden Kurven bezeichnet man ebenfalls als Voigt-Funktion oder als Gauß-Lorentz-Funktion. Geläufig sind auch die Begriffe Voigt-artige Funktion oder Pseudo-Voigt-Funktion. Die Parameter f und e entsprechen der Halbwertsbreite und der Energie. m gibt das Mischverhältnis der Gauß- und Lorentz-Funktion an und nimmt ganzzahlige Werte zwischen 0...100 an. Für die Anpassung von asymmetrischen Linien findet meist die Doniach-Sunjic-Funktion DS Anwendung [Don70]. Die DS -Funktion liefert jedoch aufgrund einer ungenauen Flächendefinition quantitativ fragwürdige Ergebnisse. Die LA -Funktion in CasaXPS¹ besteht aus asymmetrischen Lorentz-Funktionen der Form [Fai15b]:

$$LA(x : \alpha, \beta, f, e) = \begin{cases} [L(x : f, e)]^\alpha & \text{für } x \leq e \\ [L(x : f, e)]^\beta & \text{für } x > e. \end{cases} \quad (2.21)$$

In CasaXPS wird die Funktion $LA(x : \alpha, \beta, f, e, n)$ mittels numerischer Faltung mit einer

¹ CasaXPS ist eine Software zur Analyse von XPS-Spektren

Gauß-Funktion als (asymmetrisches) Voigt-Profil implementiert. Die Breite der Gauß-Funktion wird durch den ganzzahligen Faktor $n = 0 \dots 499$ bestimmt. Für $\alpha = \beta = 1$ ist die Funktion symmetrisch und entspricht der Voigt-Funktion. Das asymptotische Verhalten der asymmetrischen LA -Funktion entspricht dem der DS -Funktion. Die LF -Funktion leitet sich aus der LA -Funktion ab [Fai15a]: $LD(x : \alpha, \beta, f, e, w) \rightarrow LA(x : A, A, f, e)$, wenn $x \rightarrow E \pm w$ und $A = 3$. LF entspricht LA erweitert um den Parameter w zur Beschränkung der Linienformbreite innerhalb der durch die Untergrundfunktion festgelegten Grenzen. Der Parameter w zwingt die Ausläufer der asymmetrischen Linienform zum Anschluss an den Signaluntergrund. Dadurch wird eine zuverlässige Quantifizierung asymmetrischer Linienformen möglich. Asymmetrien in Photoelektronensignalen treten aufgrund der Wechselwirkung von emittierten Elektronen mit *freien* Leitungselektronen in Metallen oder stark dotierten und entarteten Halbleitern auf. Sie verändern den symmetrischen Verlauf des Signals auf der Seite der höheren Bindungsenergie. Abschirmungseffekte jeder Art, Vibrationszustände oder Multipletttaufspaltung können ebenfalls zu Asymmetrien in Photo- und Augerelektronensignalen führen.

Eine Überlagerung von Photoelektronensignalen aufgrund der chemischen Verschiebung oder Überschneidung der Signale verschiedener Elemente kann prinzipiell durch die Superposition der Einzelsignale entmischt (engl.: decomposition) werden. Dies ist i. d. R. nur anhand von Referenzspektren, relativen Energiepositionen, Linienbreiten und (oder) relativen Intensitätsverhältnissen sowie der Kenntnis der Linienform möglich. Beim Zerlegen eines überlagerten Signals ist die Beschränkung einzelner Parameter sowie die Verknüpfung von Parametern, basierend auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten, wie dem Intensitätsverhältnis und dem Energieabstand von Spin-Bahn-Dubletten oder der Stöchiometrie, hilfreich. Für Photoelektronenlinien mit einer Drehimpulsquantenzahl $l > 0$ findet eine Aufspaltung in zwei Linien aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung statt. In Abb. 2.13 (links) ist die Aufspaltung des $2p$ -Levels von Kupfer in die $Cu 2p_{1/2}$ - und $Cu 2p_{3/2}$ -Linien zu sehen. Die Spin-Bahn-Verhältnisse lauten: 1:2 für p -, 2:3 für d -, 3:4 für f -Level, etc. und werden aus dem Verhältnis der Besetzungszahlen $2j + 1$ der aufgespaltenen Niveaus berechnet. Mit abnehmender Bindungsenergie schrumpft der Abstand der aufgespaltenen Linien. Während z. B. die $Cu 3p$ -Linie bei $E_B = 75$ eV mit einem Dublettenabstand von ca. 2 eV noch eine ausgeprägte Stufenstruktur der überlagerten Linien aufweist, können die $Cu 3d$ -Linien bei $E_B = 3$ eV nicht mehr als zwei Signale aufgelöst werden. Die Optimierung der Kurvenanpassung wird mit der Methode der *Kleinsten Quadrate* durchgeführt. In CasaXPS stehen dafür zwei Algorithmen zur Verfügung: Marquardt-Levenberg [Mor78] und Simplex [Dan66]. Die Linienbreite ΔE_{tot} der Photoelektronenlinie setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_{K_\alpha}^2 + \Delta E_S^2}. \quad (2.22)$$

Die natürliche Linienbreite ΔE_n ergibt sich nach der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E_n = \hbar/\tau$ aus der Lebensdauer des Lochzustands. Sie sinkt mit ansteigender kinetischer Energie der emittierten Elektronen und ist Lorentz-artig. ΔE_{K_α} ist die Linienbreite der Anregungsstrahlung. Diese steigt mit der verwendeten Anregungsenergie und lässt sich durch die Verwendung eines Monochromators verkleinern. ΔE_S ist die Verbreiterung des Signals durch das Analysesystem (Spektrometer und Detektor). Die Unschärfen von Quelle

und Spektrometer sind Gauß-artig. Die anteilige Zusammensetzung hängt zum Einen von dem untersuchten Material und der Oberflächenbeschaffenheit (Verunreinigung, Rauigkeit etc.), zum Anderen von den verwendeten Einstellungen, wie Durchlassenergie (PE, engl.: pass energy), Schrittweite (engl.: step size), Neutralisation und Analysemodus, sowie vom generellen Auflösungsvermögen des verwendeten Instruments ab.

Neben den Photoelektronen- und den Augerelektronenlinien können weitere Nebenlinien auftreten. Diese werden auch als Satelliten bezeichnet und werden einem Signal zugeordnet. Ist die Bindungsenergie des Satelliten kleiner als die des Signals, spricht man von einem *shake down* Satellit, ist sie größer, handelt es sich um einen *shake up* Satellit. Zu den *shake down* Satelliten zählen die Nebenlinien der Röntgenstrahlung $K_{\alpha,3,4,5,6}$ und K_{β} . Sie treten bei Bestrahlung ohne Monochromator auf. Durch Wechselwirkung der Elektronen beim Relaxationsprozess, nach der Photoionisation, können Elektronen in unbesetzte Niveaus angeregt werden. Häufiger tritt dabei die Anregung in Niveaus oberhalb der Fermi-Energie auf. Die Energie des Photoelektrons wird dann um die Anregungsenergie verringert. Diese Prozesse bilden die *shake up* Satelliten. Oft sind diese nur als Schulterstruktur im eigentlichen Signal zu sehen. Bei einigen Übergangsmetallen und Seltenen Erden gibt es aufgrund der Anregung mit ungepaarten Elektronen der $3d$ - und $3f$ -Orbitale intensive Satellitenstrukturen, wie z. B. bei Kupfer (siehe Abb. 2.13). Diese Satelliten werden zur Bestimmung des chemischen Zustands zurate gezogen. Energieverlustlinien durch Wechselwirkung der Photoelektronen mit Oberflächenelektronen liegen um ca. 20 – 25 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Elektronenanregungen in Niveaus unterhalb des Fermi-Niveaus (*shake down*) kommen auch vor, sind jedoch selten und nur sehr schwach ausgeprägt. Energieverluste aufgrund von Plasmonen treten hauptsächlich bei Metallen der Gruppe Ia und IIa mit *freien* Leitungselektronen, wie z. B. bei Aluminium auf. Die Linien dieser *shake up* Satelliten sind um die Energie der Schwingungsfrequenz zur Bindungsenergie der Photoelektronenlinie verschoben [Mou92].

2.2.3 Quantitative Analyse

Wie schon zuvor angesprochen ist die Bestimmung der relativen Konzentrationen von Elementen in einer Probe mittels XPS möglich. Die quantitative Analyse erfolgt anhand der Signalhöhe oder der Signalfäche und den entsprechenden relativen Sensitivitätsfaktoren (RSF, engl.: relative sensitivity factors) der Photoelektronenlinien. Die Signalfächen-Methode ist die präzisere Variante und wird üblicherweise verwendet. Beim Auftreten von *shake up* Satelliten wird die Fläche des Satelliten und der Photoelektronenlinie verwendet. Die Analysetiefe ist abhängig vom Austrittswinkel θ der Elektronen (vgl. Abb. 2.10(a) und Gleichung (2.19)). Multischichtsysteme mit Schichtdicken kleiner als die Analysetiefe (z. B. Quantentopf), dünne Oxidschichten an der Oberfläche (z. B. bei Aluminium) oder die Kontamination durch Kohlenstoff erhöhen die Unsicherheit der berechneten relativen Konzentrationen. Sind die Schichtdicken und die Ausdringtiefe der Elektronen für das jeweilige Material bekannt, können Korrekturen mit Gleichung (2.19) berechnet werden. Umgekehrt kann für eine dünne Bedeckungsschicht einer sonst homogenen Probe die Dicke der Deckschicht berechnet werden. Die Signalintensität I einer Photoelektronenlinie eines

homogenen Materials setzt sich wie folgt zusammen [Bri83; Mou92]:

$$I = n f \sigma \Theta y \lambda_e A_s T. \quad (2.23)$$

n ist die Atomkonzentration, f ist die Röntgenstrahl-Flussdichte, σ entspricht dem photoelektrischen oder Ionisationswirkungsquerschnitt des Atomorbitals, Θ ist der Winkel-Effizienzfaktor, y ist die Effizienz zur Formation von Elektronen im photoelektrischen Effekt, λ_e ist die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen, A_s ist die bestrahlte Fläche auf der Probe (engl.: spot size) und T ist die Transmissionsfunktion der Analyseeinheit (die Detektionseffizienz).

Die absolute Konzentration mittels XPS zu bestimmen ist nahezu unmöglich, da die Größen f und y nur sehr ungenau bis gar nicht zu messen sind. Daher werden die relativen Konzentrationen der Elemente X_i in Atomprozent (at%) berechnet [Fai09]:

$$X_i = 100 \frac{A_i}{\sum_{j=1}^m A_j}. \quad (2.24)$$

A_i ist die korrigierte Fläche und setzt sich aus der Intensität I_i , der Transmissionsfunktion $T(E)$ im betrachteten Energiebereich, der Kompensation für die Ausdringtiefe E^n und dem relativen Sensitivitätsfaktor RSF_i des Übergangs i zusammen:

$$A_i = \frac{I_i}{T(E) E^n RSF_i}. \quad (2.25)$$

Die Größen f , y und A_s der Intensität I_i kürzen sich bei der Berechnung von X_i heraus, da sie für alle Signale gleich groß sind. Die relativen Sensitivitätsfaktoren RSF sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron aus dem Orbital nl zu emittieren, und setzen sich aus σ , Θ und (oder) λ_e zusammen. Sie skalieren die gemessenen Intensitäten der unterschiedlichen Elemente. RSF -Tabellen werden i. d. R. von den Herstellern der XPS-Instrumente für das jeweilige Gerät mitgeliefert. Sie werden entweder empirisch ermittelt oder basieren auf theoretisch berechneten Wirkungsquerschnitten für den Prozess der Photoionisation. Die theoretisch berechneten Ionisationswirkungsquerschnitte wurden von SCOFIELD [Sco76] für den *magischen Winkel* (engl.: magic angle) $\gamma = 54^\circ 44'$ berechnet. Die Winkelverteilung des Wirkungsquerschnitts für die Ionisation der Elektronen mit unpolarisiertem Licht lautet [Rei76]:

$$\frac{d\sigma_{nl}(\varepsilon)}{d\Omega} = \sigma_{nl}(\varepsilon) \Theta = \frac{\sigma_{nl}(\varepsilon)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta_{nl}(\varepsilon)}{2} P_2(\cos \gamma) \right] \quad \text{mit } P_2(x) = \frac{(3x^2 - 1)}{2}. \quad (2.26)$$

ε entspricht der Photoelektronenenergie $h\nu$ und β_{nl} ist der Asymmetrieparameter. Für den magischen Winkel wird das Legendre-Polynom $P_2(\cos \gamma) = 0$. Entspricht der Winkel γ (Quell-Winkel) nicht diesem Wert, ist der Klammerausdruck in Gleichung (2.26) ungleich eins und es werden Asymmetrieparameter zur Korrektur der RSF benötigt.

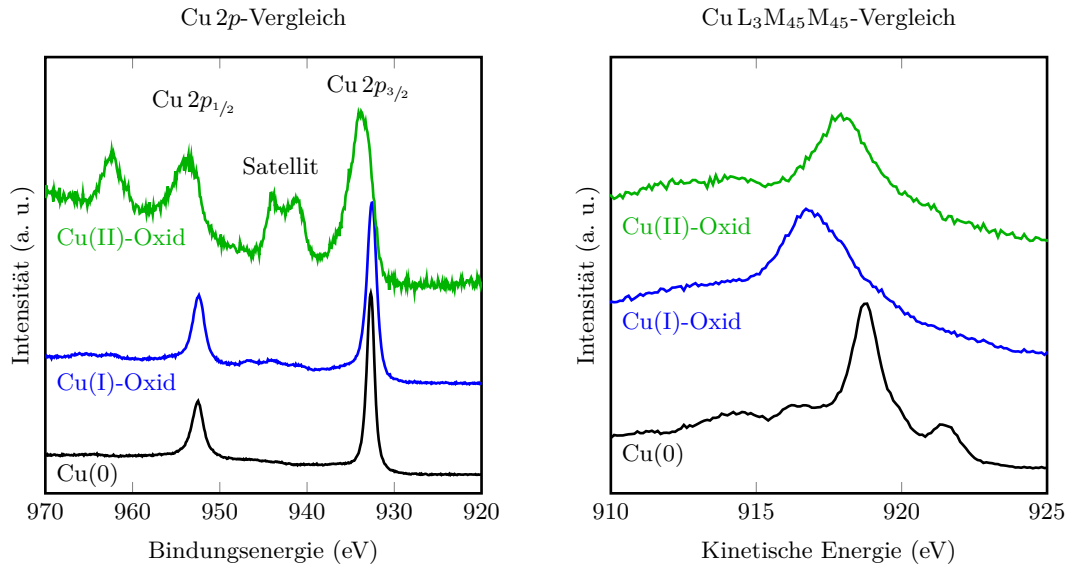


Abbildung 2.13: Die Graphen zeigen den Vergleich von metallischem Kupfer (Cu(0)), Cu(I)-Oxid (Cu₂O) und Cu(II)-Oxid (CuO). Links sind die Spin-Bahn aufgespaltenen Photoelektronenlinien Cu 2p_{1/2} und Cu 2p_{3/2} dargestellt. Rechts sind die entsprechenden Cu L₃M₄₅M₄₅ Augerelektronenlinien aufgetragen. Das Maximum entspricht dem ¹G Endzustand.

2.2.4 Augerparameter und chemische Verschiebung

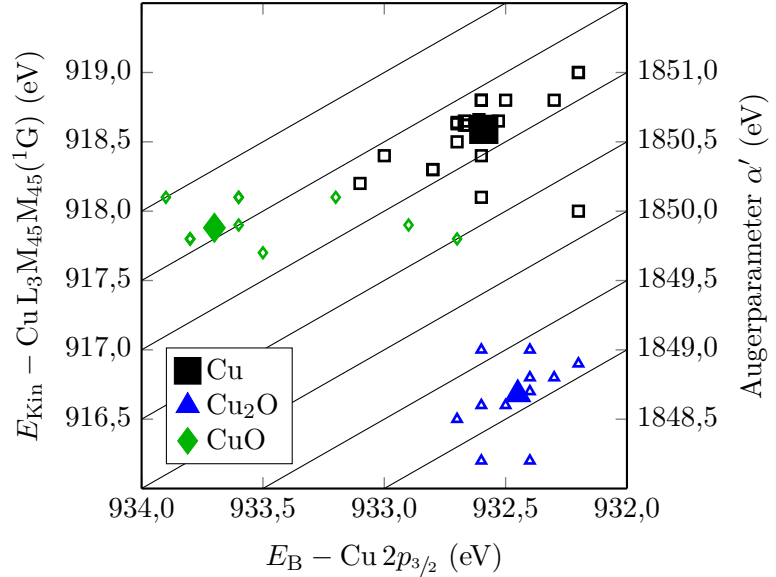
In den ersten Jahren der Elektronenspektroskopie wurde den XPS induzierten Augerelektronenlinien nicht sonderlich viel Beachtung geschenkt, da man davon ausging, dass die chemische Verschiebung der Augerelektronenlinien gleich der der Photoelektronenlinien sei [Mor98; Sie67; Sie69]. Doch dies stellte sich als Irrtum heraus. Unter der chemischen Verschiebung versteht man die Änderung der Bindungsenergie der Elektronen-Level aufgrund des Bindungsverhältnisses oder der Polarisation (siehe Abb. 2.13). Das Konzept des Augerparameters wurde erstmals 1971 von C. D. Wagner auf der ersten internationalen Konferenz für Elektronen-Spektroskopie in Asilomar vorgestellt [Mor98] und ein Jahr später in zwei Artikeln veröffentlicht [Wag72; Wag71]. Der ursprüngliche Augerparameter α ist die Differenz aus den kinetischen Energien der Photoelektronen $E_{\text{Kin}}(C)$ eines ionisierten kernnahen Lochzustands (engl.: core hole) und der Augerelektronen eines Valenzzustands (engl.: valence state) oder ebenfalls eines Core-Levels $E_{\text{Kin}}(C'C''C''')$ [Wag75]:

$$\alpha = E_{\text{Kin}}(C'C''C''') - E_{\text{Kin}}(C). \quad (2.27)$$

C , C' , C'' und C''' entsprechen den beteiligten Energie-Niveaus. Der so definierte Augerparameter ist die Differenz zweier Linien desselben Elements derselben Probe und ist somit unabhängig von Aufladungseffekten. Auch die Referenz zum Fermi-Level (E_F) ist nicht notwendig. Der praktische Vorteil des Augerparameters besteht darin, dass sich korrigierte (bezogen auf E_F , C 1s oder ein anderes Referenz-Niveau) und nicht korrigierte Daten miteinander vergleichen lassen.

Abbildung 2.14:

Hier ist der Wagnerplot der drei Kupferphasen Cu(0), Cu(I) und Cu(II) zu sehen. Die diagonalen Höhenlinien entsprechen α' . Die kleinen Symbole sind die Wertepaare der NIST-Datenbank [Nau12]. Der berechnete Durchschnittswert ist jeweils mit einem großen, gefüllten Symbol markiert.



Wagner selbst gab 1971 auf der Konferenz in Asilomar den Hinweis, dass sich der Augerparameter als sehr nützliches analytisches Werkzeug für die Untersuchung von Isolatoren und Halbleitern erweisen wird, da es i. Allg. schwierig ist, das Fermi-Niveau dieser Materialien im Bezug auf das Spektrometer zu definieren [Mor98].

Im Laufe der darauffolgenden Jahre wurden die Augerparameter für viele Elemente des Periodensystems und deren Verbindungen bestimmt. Aufgrund der Benutzung unterschiedlicher Anregungsenergien (z. B. $Al_{K\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$ und $Mg_{K\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$) waren die Augerparameter nicht direkt vergleichbar. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde der sogenannte modifizierte Augerparameter α' eingeführt [Gaa77; Wag79]:

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_{\text{Kin}}(C' C'' C''', LSJ) + E_B(C) \quad (2.28)$$

Hierbei wird die jeweils verwendete Anregungsenergie zu dem Augerparameter addiert, was nichts anderes bedeutet, als die Bindungsenergie der Photoelektronenlinie zu der kinetischen Energie der Augerelektronenlinie zu addieren. Der Zusatz LSJ in Gleichung (2.28) steht für die Quantenzahlen L , S und J und gibt den Endzustand (engl.: final state) des Augerelektrons an, der sich aufgrund der Wechselwirkung der Gesamtheit der Bahn- und Spinnmomente ergibt. Man unterscheidet die LS -Kopplung für Elemente mit Kernladungszahl $Z < 20$, die jj -Kopplung für Elemente mit $Z > 75$ und die Intermediäre Kopplung (IC, engl.: intermediate coupling) für die Elemente im Übergangsbereich von $20 \leq Z \leq 75$ [Bri83]. Aufgrund unterschiedlicher Wahrscheinlichkeiten für die Endzustände der Augerelektronen ergeben sich ausgeprägte Multiplett-Strukturen in den Augerelektronenlinien. Am Beispiel von Kupfer wurden für den intensivsten Auger-Übergang $\text{Cu } L_3 M_{45} M_{45}$ die finalen Zustände 1S , 1G , 3P , 1D , 3F bestimmt. Die Energien und die Übergangswahr-

scheinlichkeiten wurden unter anderem von ANTONIDES et al. [Ant77] berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Der häufigste Endzustand ist $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}(^1\text{G})$. Dies entspricht dem Maximum der Augerelektronenlinie in Abb. 2.13 (rechts), das zur Berechnung des Augerparameters für Kupfer und Kupferverbindungen herangezogen wird. In Abb. 2.13 (links) sind die Cu $2p$ -Photoelektronenlinien zu sehen. Die Bindungsenergie von Cu $2p_{3/2}$ wird ebenfalls zur Berechnung des Augerparameters benötigt. Abb. 2.13 zeigt den Vergleich von metallischem Kupfer Cu(0), Cu(I)-Oxid (Cu_2O) und Cu(II)-Oxid (CuO). Die Position und Form von Cu(0) und Cu(I) unterscheiden sich kaum. Die Linienbreite von Cu(II) ist ca. doppelt so breit und die Position ist ca. 1 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben im Vergleich zu Cu(0) und Cu(I). Im Cu(II)-Spektrum tritt zusätzlich ein shake up Satellit auf. Bei den Cu $\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ -Linien ist eine chemische Verschiebung für alle drei Phasen von Kupfer zu sehen. Während Cu(I) um ca. 2 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben ist, verschiebt sich Cu(II) nur um ca. 1 eV in die gleiche Richtung. Die Linienform der Augersignale ist für die drei Phasen unterschiedlich und charakteristisch. Sie kann als eine Art Fingerabdruck der chemischen Umgebung betrachtet werden und ergibt sich aus der Überlagerung der Endzustände. In Abb. 2.14 ist der Wagnerplot mit den Augerparametern für Kupfer Cu(0), sowie den beiden Kupferoxid-Phasen Cu(I)-Oxid (Cu_2O) und Cu(II)-Oxid (CuO) zu sehen. Die Werte wurden aus der NIST-Datenbank [Nau12] zusammengetragen und berechnet (kleine offene Symbole). Farblich hervorgehoben sind die ermittelten Durchschnittswerte (gefüllte, große Symbole). Der modifizierte Augerparameter α' ist im Wagnerplot durch diagonale Höhenlinien dargestellt. Die Werte der Höhenlinien sind an der rechten Ordinate aufgetragen. Die Änderung des Augerparameters, also eine Änderung des chemischen Zustands, verläuft senkrecht zu den Höhenlinien. Eine Veränderung parallel zu einer Höhenlinie entspricht einer Verschiebung der Energien aufgrund von Aufladungseffekten.

2.3 Materialsysteme

2.3.1 Kupfer(I)-Oxid

Kupfer(I)-Oxid (Cu_2O), auch als Kuprit bekannt, ist ein Halbleiter in rötlich brauner Farbe. Neben der stabilen Phase Cu_2O existiert noch CuO (Tenorit), ebenfalls stabil, und eine metastabile Phase Cu_4O_3 (Paramelakonit). Kuprit kristallisiert in einem einfach kubischen Bravais-Gitter, dessen Einheitszelle aus vier Kupferatomen und zwei Sauerstoffatomen besteht (vgl. Abb. 2.15 links). Jedes Kupferatom bildet eine lineare Kette mit zwei Sauerstoffatomen O-Cu-O , und ein Sauerstoffatom ist tetraedrisch von vier Kupferatomen umgeben. Die Kupferatome bilden ein flächenzentriertes kubisches Gitter, während sich die Sauerstoffatome in einem raumzentrierten Untergitter anordnen [Mey12]. Der Gitterabstand beträgt $a = (4,2696 \pm 0,0010) \text{ \AA}$. In einer rein ionischen Betrachtung wird das Valenzband hauptsächlich von den $3d^{10}$ -Zuständen des Kupfers gebildet und unterscheidet sich damit von den transparenten Oxiden, wie ZnO , deren Valenzband von den $2p$ -Zuständen des Sauerstoffs dominiert wird. Das niedrigste Leitungsband ist $\text{Cu } 4s$ -artig. Die Ladungsverteilungen der Cu- und O-Atome werde als rein sphärisch betrachtet. Eine Mischung kovalenter und ionischer Bindungen wurde durch das Modell der Hybridisierung von $\text{Cu } 4s$ und $\text{Cu } 3d$ nach ÖNSTEN et al. [Öns07] vorgestellt. FILIPPETTI und FIORENTINI [Fil05] verstehen den Bindungsanteil nicht als kovalent, sondern als eine schwache metallische Kation-Kation-Bindung, die aufgrund eines nicht vollständigen ionischen Ladungstransfers zustande kommt. Der tatsächliche Charakter des Bindungstyps ist nicht eindeutig geklärt.

Die fundamentale Band-zu-Band Absorption vom höchsten Valenzband zum niedrigsten Leitungsband (ohne die Berücksichtigung exzitonischer Anregungen) ist 2,17 eV bei $T = 4,2 \text{ K}$ und 2,1 eV bei $T = 300 \text{ K}$. Es werden die Wellenlängen von Gelb bis Blau im sichtbaren Lichtspektrum absorbiert. Kuprit ist ein natürlicher p-Typ Halbleiter. Die Löcherleitung wird auf Kupferleerstellen V_{Cu} und geteilte Kupferleerstellen $V_{\text{Cu}}^{\text{Split}}$ mit den Bindungsenergien 0,23 eV und 0,47 eV oberhalb des Valenzbandmaximums zurückgeführt [Mey12; Sca09].

Die verwendeten Kupfer(I)-Oxid-Dünnschichten wurden mittels Radio-Frequenz Magnetron-Kathodenzerstäubungsdeposition (engl.: RF magnetron sputtering), hier auch als RF Magnetron-Sputtern bezeichnet, hergestellt. Die Ladungsträgerkonzentration für stöchiometrisches Cu_2O liegt im Bereich von 10^{15} bis 10^{16} cm^{-3} . Durch das Dotieren mit Stickstoff kann die Ladungsträgerkonzentration zwischen 10^{15} und 10^{17} cm^{-3} variiert werden. Ebenso ist eine Einstellung der Ladungsträger zwischen 10^{15} und 10^{19} cm^{-3} für nicht stöchiometrisches $\text{Cu}_2\text{O}_{1\pm\delta}$ möglich. Mit steigender Ladungsträgerzahl sinkt deren Mobilität. Die Beweglichkeit der Löcher liegt im Bereich von 1 bis $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die dünnen Schichten sind polykristallin und zeigen die Vorzugsorientierung (111) und (200) mit einer Korngröße von ca. 40 nm. Durch nachträgliches Tempern bei 930°C wachsen die Körner bis auf 400 nm an. Für weitere Informationen zu den strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften der RF gesputterten Cu_2O -Dünnschichten sei an dieser Stelle auf den Übersichtsartikel von B. K. MEYER et al. [Mey12] verwiesen.

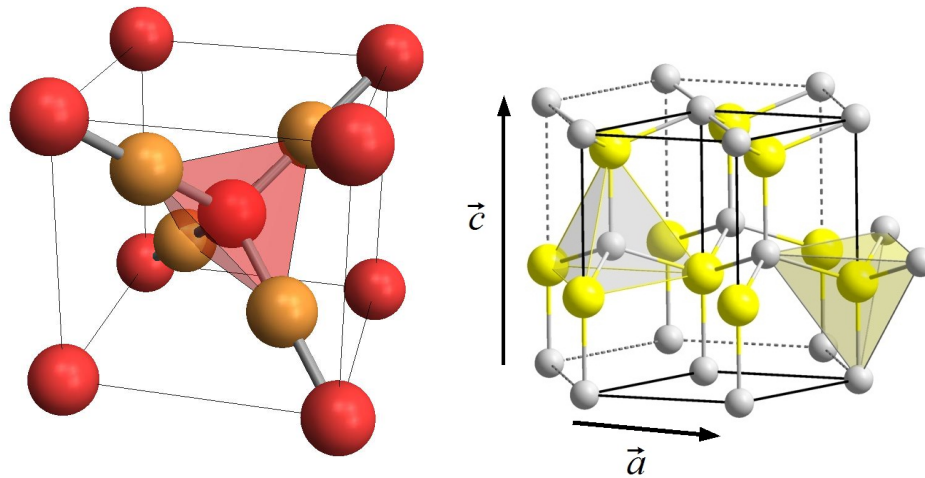


Abbildung 2.15: Kristallstruktur von Cu_2O (links) und Wurtzit-GaN (rechts) [Wik15]

Tabelle 2.3: Materialparameter für Cu_2O , GaN, AlN und $(\text{Al,Ga})\text{N}$ [Mey12; Vur03; Wei98]

Parameter	Cu_2O	GaN	AlN	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
α (meV/K)		0,909	1,799	
β (K)		830	1462	
C				0,7
$E_g^{\text{T}=0\text{ K}}$ (eV)	2,17	3,51	6,23	
$E_g^{\text{T}=300\text{ K}}$ (eV)	2,10	3,44	6,14	
$E_g^{\text{T}=300\text{ K}}(x = 0,07)$ (eV)				3,58
$E_g^{\text{T}=300\text{ K}}(x = 0,11)$ (eV)				3,67
$E_g^{\text{T}=300\text{ K}}(x = 0,15)$ (eV)				3,75
ΔE_{VB} (eV) zu AlN		0,8		
ΔE_{LB} (eV) zu AlN		1,9		

2.3.2 Aluminium-Galliumnitrid.

Galliumnitrid (GaN) und Aluminiumnitrid (AlN) gehören zu der Klasse der III-V-Halbleiter. Sie sind transparent und kristallisieren unter Normalbedingungen in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. GaN wächst unter bestimmten Bedingungen auch in Zinkblende-Struktur. Für AlN sind nur wenige erfolgreiche Versuche für das Wachstum in dieser Struktur bekannt [Vur03]. Unter hohem Druck lässt sich GaN auch in der Kochsalz-Struktur synthetisieren. GaN, AlN und deren Legierung $(\text{Al,Ga})\text{N}$ werden mit epitaktischen Wachstumsmethoden,

wie *Metall-Organischer-Chemischer-Gasphasen-Epitaxie* (MOCVD) oder *Molekularstrahl-Epitaxie* (MBE) kristallin mit einer Vorzugsorientierung gewachsen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Wurtzit-(Al,Ga)N mit (0001)-Orientierung entlang der c-Achse verwendet (vgl. Abb. 2.15 rechts). Die Stapelfolge entlang der c-Achse ist *ABAB*. Ein Gallium- bzw. Aluminiumatom ist hierbei von vier Stickstoffatomen tetraedrisch umschlossen und umgekehrt. Wie in Abb. 2.15 (rechts) anhand der Kristallstruktur von GaN erkennbar, wird die Kristallebene senkrecht zur c-Achse entweder von Ga- oder N-Atomen gebildet. Dadurch entstehen polare Oberflächen, die entweder Ga- oder N-terminiert sind. Aufgrund der elektrischen Felder dieser Polaritäten kann es zu Bandverbiegungen an einer Oberfläche bzw. Grenzfläche kommen. Galliumnitrid ist ein direkter Halbleiter mit einer fundamentalen Bandlücke von 3,51 eV bei $T = 0$ K. Die Übergangsenergie der Band-zu-Band Absorption von Aluminiumnitrid ist 6,23 eV bei $T = 0$ K. Über die Varshni-Gleichung wird die Änderung der jeweiligen Bandlücken mit der Temperatur bestimmt:

$$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}. \quad (2.29)$$

α und β sind die sogenannten Varshni-Koeffizienten (siehe Tabelle 2.3). Die Änderung der Bandlücke in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration zwischen den beiden Nitrid-Halbleitern GaN und AlN wird durch eine quadratische Funktion der folgenden Form dargestellt:

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1 - x)E_g(A) + xE_g(B) - x(1 - x)C. \quad (2.30)$$

Dabei stehen A und B für die jeweiligen Halbleiter, in diesem Fall GaN und AlN, oder umgekehrt. x gibt die Zusammensetzung der Legierung an. C ist der sogenannte Biege-Parameter und wird für die Abweichung von einem linearen Trend bestimmt. Zwischen GaN und AlN wurde $C = 0,7$ bestimmt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Al-Konzentrationen in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0\%$, 7% , 11% und 15%) wurden die Bandlückenenergien bei Raumtemperatur über die Gleichungen (2.29) und (2.30) anhand der empfohlenen Parameter von VURGAFTMAN und J. R. MEYER [Vur03] berechnet und sind in Tabelle 2.3 zu finden. Galliumnitrid ist sowohl n-Typ als auch p-Typ dotierbar. Für die n-Dotierung werden Silizium und Germanium und für die p-Dotierung Magnesium und Zink verwendet. Die Ladungsträgerkonzentration ist zwischen 10^{16} und 10^{20} cm^{-3} einstellbar. Mit steigender Ladungsträgerzahl nimmt die Beweglichkeit von $5 \cdot 10^3$ auf $10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ab [Bou01]. Die molekulardynamische Simulation von BOGUSLAWSKI und BERNHOLC [Bog97] über die Dotierbarkeit mittels C, Si und Ge in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zeigt, dass DX^- -Zustände von Si und Ge die Dotiereffizienz in GaN nicht beeinflussen, da sie metastabil sind. In AlN stabilisieren sich diese Zustände jedoch, so dass Si und Ge keine flachen Donatoren in AlN ausbilden. Eine effektive n-Dotierung wird für Ge bis $x \approx 0,3$ und für Si bis $x \approx 0,6$ prognostiziert.

KAPITEL 3

Experimentelle und analytische Vorgehensweise

In diesem Kapitel werden zu Beginn die verwendeten Proben und ihre Eigenschaften sowie der Schichtaufbau der Heterostruktur vorgestellt. Danach werden Einstellungen und Vorgehensweise zur Durchführung der XPS-Messungen erläutert. Dabei wird näher auf die experimentelle Identifikation des Heterogrenzübergangs von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ eingegangen. Weiterhin wird die analytische Vorgehensweise zur Bestimmung der Band-Diskontinuitäten und eine überarbeitete Variante zur Bestimmung des Valenzbandmaximums mittels linearer Extrapolation vorgestellt.

3.1 Probenherstellung und Eigenschaften

Die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Reihe besteht aus vier Heterostrukturen mit einem Aluminiumgehalt x von 0 %, 7 %, 11 % und 15 % und den jeweiligen Referenzproben für Cu_2O und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Der schematische Schichtaufbau solch einer Heterostruktur ist in Abb. 3.1(b) zu sehen. Die kristallinen n-(Al,Ga)N:Si Schichten¹ wurden mittels MOCVD auf GaN:Ge/Saphir-Substrate epitaktisch abgeschieden. Die GaN:Ge Zwischenschicht ist n^+ dotiert mit $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und die (Al,Ga)N:Si-Filme besitzen eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Der pn-Heteroübergang, der im Folgenden untersucht wird, wurde durch die Beschichtung der (Al,Ga)N-Wafer mit p- Cu_2O mittels RF-Sputtern bei Raumtemperatur hergestellt. Über die Terminierung der (Al,Ga)N-Schichten liegen keine Informationen vor. Weiterhin ist zu vermuten, dass durch den RF-Sputterprozess bei der Herstellung des pn-Heteroübergangs keine scharfe Grenzfläche entsteht und die (Al,Ga)N-Oberfläche beschädigt wird, so dass im Grenzbereich keine bestimmte Terminierung vorliegt. Die Cu_2O -Schichten besitzen eine Ladungsträgerkonzentration im Bereich von 10^{16} cm^{-3} und sind stöchiometrisch. Sie sind polykristallin mit Korngrößen im Bereich von 40 nm. Die Heterostrukturen werden entsprechend ihres Aluminiumgehalts im Folgenden abkürzend mit HSx oder $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bezeichnet, wobei x für die Al-Konzentration steht.

¹ Bezogen von der AG Krost der Universität Magdeburg

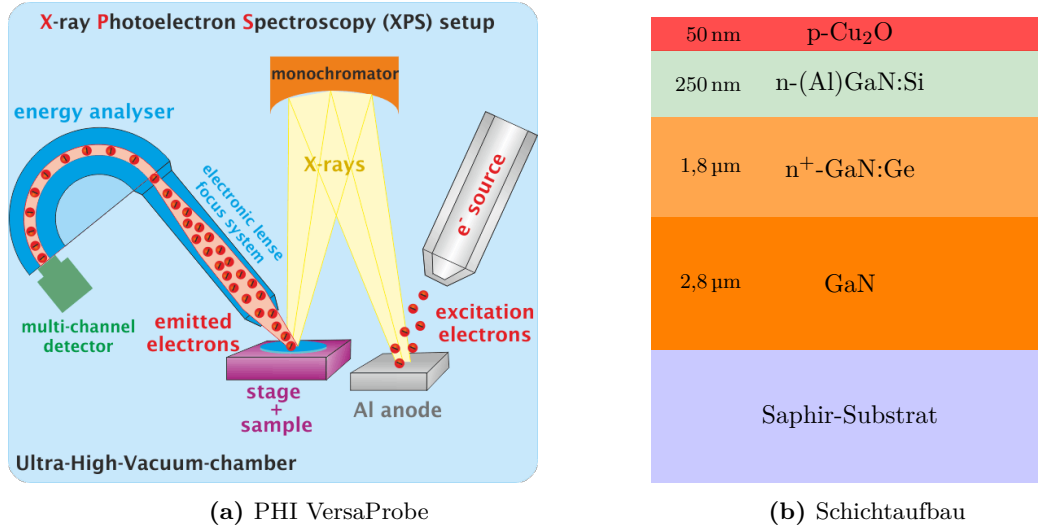


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des verwendeten XPS-Instruments PHI VersaProbe (links) und Schichtaufbau der Heterostruktur (rechts). Der pn-Heteroübergang Cu₂O/Al_xGa_{1-x}N wurde in dieser Arbeit untersucht.

3.2 XPS-Experimente: Messparameter und Tiefenprofile

Für die Experimente dieser Arbeit wurde das ESCA-Instrument PHI VersaProbe¹ der Firma Physical Electronics verwendet. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abb. 3.1(a) dargestellt. Die erzeugte Röntgenstrahlung wird über einen Monochromator senkrecht auf die Probe fokussiert. Die Anregungsenergie entspricht dem K_{α} -Übergang von Aluminium ($Al_{K_{\alpha}} = 1486,6 \text{ eV}$) und der Quell-Winkel beträgt $\gamma = 45^\circ$. Nach dem Auslösen der Elektronen aus der Probe werden sie über ein elektrostatisches Linsensystem zum hemisphärischen Energieanalysator geleitet und anhand ihrer kinetischen Energie selektiert. Anschließend werden die Elektronen mit einem Mehrkanaldetektor gezählt. Alle XPS-Experimente wurden im Modus der konstanten Analysator Energie (CAE, engl.: constant analyser energy) oder auch als FAT-Modus (engl.: fixed analyser transmission) durchgeführt. Dazu wurde eine feste Durchlassenergie PE am Eingang des hemisphärischen Energieanalysators eingestellt. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen wird auf PE beschleunigt oder abgebremst. Dadurch wird eine Detektion mit gleicher Energieauflösung und Transmission gewährleistet. Die Transmissionskorrektur erfolgt schließlich nach Gleichung (3.1), wodurch eine quantitative Analyse möglich wird. Die Transmission des Energieanalysators wurde für die unterschiedlichen Durchlassenergien abgestimmt, sodass ein quantitativer Vergleich für Detailspektren mit unterschiedlicher Durchlassenergie möglich war. Die Funktion der Energietransmission für das PHI VersaProbe Instrument lautet:

$$T(E) = PE \left(\frac{a^2}{a^2 + \left(\frac{E}{PE} \right)^2} \right)^b. \quad (3.1)$$

¹ ESCA-Instrument der AG Janek, Physikalisch Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität

PE bezeichnet die Durchlassenergie. Die Parameter a und b wurden aus kalibrierten Spektren bestimmt. Zu jedem aufgenommenen Datensatz wird die Transmissionsfunktion mitgeliefert. Die Energieskala des Instruments wurde anhand von Kupfer, Silber und Gold kalibriert, woraus wiederum die Austrittsarbeit des Spektrometers bestimmt werden konnte. Alle Experimente wurden mit Neutralisation der Probenoberfläche auf konstantem Potential durchgeführt. Anschließend wurden die Spektren auf $E_B = 284,8 \text{ eV}$ des $C 1s$ -Signals referenziert.

Für die Auswertung der Daten wurde die Analysesoftware CasaXPS verwendet. Zu Intensitätskorrektur der verschiedenen Core-Level wurde die PHI RSF-Tabelle, die für den magischen Quell-Winkel $\gamma = 54^\circ 44'$ gilt und von Physical Electronics zur Verfügung gestellt wird, in CasaXPS implementiert. Die Asymmetriekorrektur der RSF-Werte erfolgt nach Gleichung (2.26) mit den Parametern von REILMAN et al. [Rei76]. Nach den Korrekturen der Intensität wurden die relativen Konzentrationen über die Gleichungen (2.24) und (2.25) bestimmt. Im Folgenden werden die Energiebereiche, die mit einer Untergrundfunktion angepasst wurden, als Regionen bezeichnet. Die einzelnen Kurvenfunktionen, die zur Entmischung der Signale innerhalb einer Region angepasst wurden, werden als Komponenten bezeichnet. Zur Anpassung der Photoelektronen- und der Augerelektronenlinien wurden die synthetischen Funktionen aus Tabelle 2.2 und selbsterstellte Linienformen verwendet. Letztere können mittels CasaXPS aus den Spektren selbst erstellt werden. Dazu wird eine Anpassungsfunktion aus einem Bereich des Spektrums kreiert. Die Funktionsparameter Position, Intensität und Linienbreite (FWHM) können, wie für die synthetischen Anpassungsfunktionen auch, verändert und beschränkt werden. Die Linienbreite der selbsterstellten Linienformen wird in Vielfachen der Linienbreite des Originalspektrums gemessen. Letztere wird in der selbsterstellten Linienform auf den Wert 1 gesetzt. Daher ist es sinnvoll, Linienformen aus Spektren zu erstellen, die mit den gleichen Messparametern aufgenommen wurden, wie das anzupassende Spektrum und gleichzeitig die Linienbreite der selbsterstellten Anpassungskurve auf den Bereich $1,0 \pm 0,1$ zu beschränken.

Die Messparameter für HS15 unterscheiden sich geringfügig von denen der restlichen Proben HS00 bis HS11, da HS15 zuerst untersucht und daraufhin eine Optimierung der Messparameter durchgeführt wurde. Dabei wurden die Bereichsweiten und Integrationszeiten angepasst. Die Durchlassenergie und der Schrittweite wurden nur für das Übersichts-, das $O 1s$ - und $C 1s$ -Spektrum nochmals überarbeitet. Eine genaue Auflistung der Messparameter ist in den Datensätzen der aufgenommenen Spektren hinterlegt. Die optimierten Messparameter sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Die Tiefenprofile der Heterostrukturen wurden durch alternierendes Messen und in situ

Tabelle 3.1: XPS-Messparameter

Übergang	Schrittweite (eV)	Zeit/Datenpunkt (s)	Durchlassenergie (eV)
Core-Level	0,1	0,750	23,5
Valenzband	0,1	1,500	23,5
Übersicht	0,8	0,060	93,9

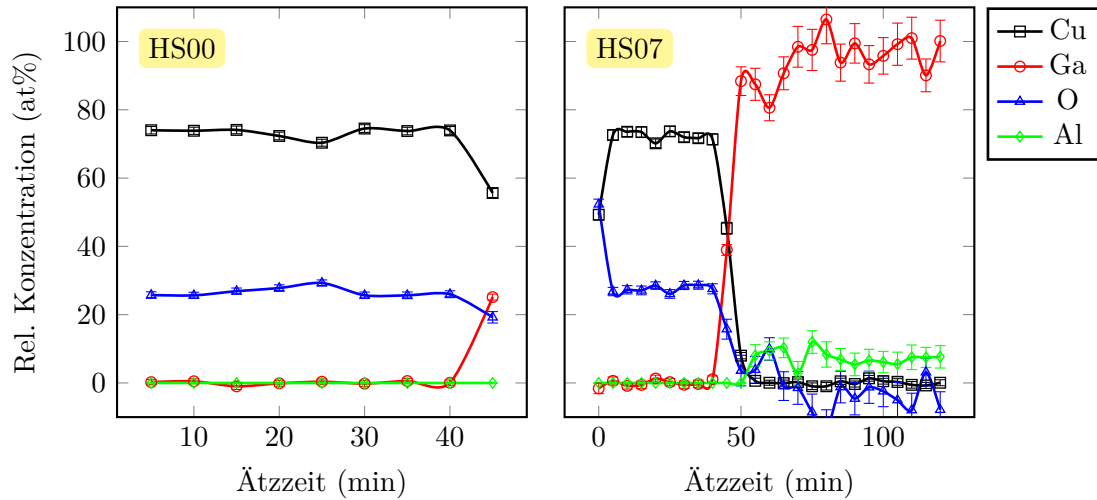


Abbildung 3.2: Tiefenprofile zur Identifikation des Heterogrenzübergangs für die Proben HS00 (links) und HS07 (rechts)

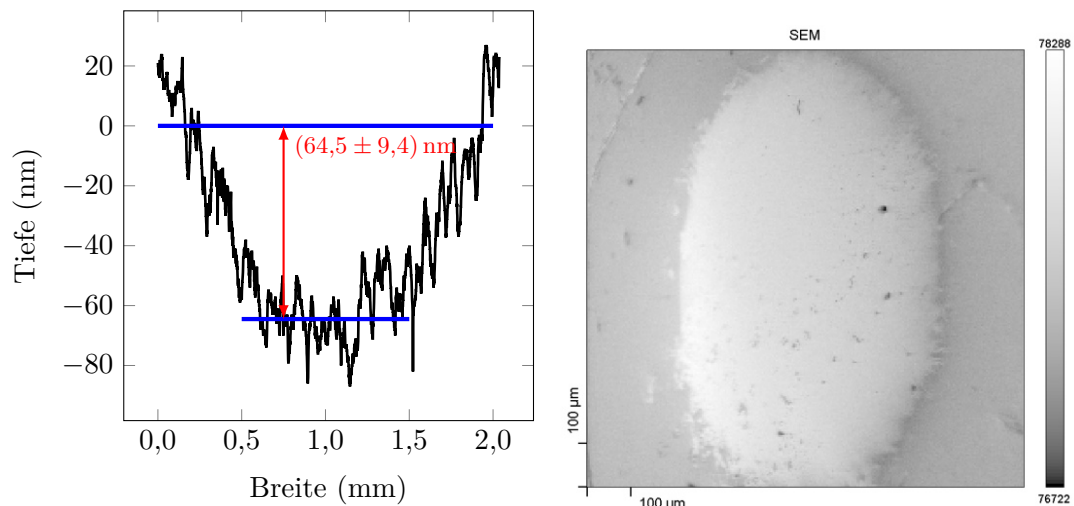


Abbildung 3.3: Links ist das Krater-Profil der Probe HS07 zu sehen. Die Abbildung rechts zeigt eine SEM-Aufnahme eines Tiefenprofil-Kraters

Abtragen der Oberfläche erstellt. Dazu wurde durch den Beschuss mit einfach positiv geladenen Argon-Ionen ein Krater in die Probe geätzt und eine Messung am Boden des Kraters vorgenommen. Dabei wurde eine Fläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ von einem Argon-Ionen-Strahl mit einer Bestrahlungsstärke von $87,5 \text{ µW mm}^{-2}$ abgerastert. Als Ionen-Beschleunigungsspannung wurde 500 V ausgewählt. Dabei handelt es sich um die zweit niedrigste Beschleunigungsspannung, die eingestellt werden konnte. Mit der 500 V-Einstellung wurden moderate Abtragsraten für ein detailliertes Profil der Grenzfläche bei gleichzeitig akzeptabler Gesamtdauer des Experiments erzielt. Weiterhin wurde für diese kinetische Energie der Ar^+ -Ionen eine vergleichsweise niedrige Beschädigung der obersten Atomlagen der be-

schossenen Oberfläche festgestellt. Für höhere Beschleunigungsspannungen (1 bis 4 kV) wurde in Vorversuchen ein stärkeres präferentielles Ätzen festgestellt. Eine Diskussion zur Beschädigung durch das Ätzen findet in Abschnitt 4.5 statt. Es ist wichtig, dass die kinetische Energie, also die Beschleunigungsspannung, während eines Tiefenprofils nicht verändert wird, da die Stärke des präferentiellen Ätzeffekts von dieser abhängt. Der Basisdruck in der XPS-Kammer betrug während des Abtragens höchstens $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Während der Messungen wurde ein Basisdruck im Bereich von $5 \cdot 10^{-9}$ bis $8 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Die Beschleunigungsspannung von 500 V wird vorgegeben und der Ionen-Strom auf dem Probenhalter mit einem Faraday-Cup gemessen und auf 7 μ A eingestellt. Da es nicht möglich ist, zwei Probenhalter einzuschleusen, handelt es sich bei dem Strom um einen Richtwert, der nach Wartungsarbeiten überprüft und nachjustiert wird. Daher kann es sein, dass die Abtragsrate bei gleicher Einstellung leicht variiert. Aus Vorversuchen wurde eine interpolierte Abtragsrate für Cu_2O von $7,5 \text{ nm min}^{-1} \text{ keV}^{-1}$ Ionen bestimmt, die jedoch nach Reparaturarbeiten und erneuter Kalibrierung der Argon-Kanone keine Gültigkeit mehr besaß, wie anhand des Tiefenprofils der Probe HS15 festgestellt wurde. Daher wurde das Vorgehen für die drei weiteren Heterostrukturen HS00, HS07 und HS11 verändert. Für Probe HS00 wurde ein *grobes, schnelles* Tiefenprofil zur Suche des Grenzübergangs durchgeführt. Dazu wurde die Ätzdauer auf 5 min erhöht und die Messdauer der Spektren auf ein Minimum reduziert. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 0,8 eV und einer Integrationszeit von 20 ms pro Datenpunkt aufgezeichnet. Um ein akzeptables Signal-Rauschverhältnis zu gewährleisten wurde eine Durchlassenergie von 93,9 eV verwendet. Es wurden die Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$ und $\text{Al } 2p$ aufgenommen. Die Gesamtdauer eines Messzyklus betrug lediglich 3 Sekunden. Aus diesen Daten lassen sich keine Informationen über die chemische Verschiebung oder feine Konzentrationsunterschiede gewinnen. Zur Identifikation des Heteroübergangs ist die Qualität der Spektren jedoch völlig ausreichend. Abb. 3.2 zeigt den Verlauf der schnellen Tiefenprofile von HS00 und HS07. Bei HS00 wurde die Messung direkt nach dem Detektieren des ersten Ga-Signals gestoppt und das Tiefenprofil mit den Detailspektren für die spätere Analyse gestartet.

Das grobe Tiefenprofil zur Identifikation des Grenzflächenbereichs der Probe HS07 reicht bis in die $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Schicht. Für HS11 wurde die gleiche Vorgehensweise wie für HS07 gewählt. Die Tiefenprofile der Detailspektren für HS07 und HS11 wurden jeweils an einer neuen Stelle auf der Probe aufgenommen. Diese Vorgehensweise wird empfohlen. Der Krater von Probe HS07 wurde nachträglich mit einem Profilometer vermessen. Das entsprechende Profil und eine SEM-Aufnahme des Kraters einer $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ -Heterostruktur¹ ist in Abb. 3.3 zu sehen. Für HS00, HS07 und HS11 wurde eine Abtragsrate von $2 \text{ nm min}^{-1} \text{ keV}^{-1}$ und für HS15 von $4 \text{ nm min}^{-1} \text{ keV}^{-1}$ bestimmt.

Neben den Tiefenprofilen wurden auch Referenzproben von Cu_2O und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ analysiert, da diese ebenfalls zur Berechnung der Band-Offsets benötigt werden (vgl. Abschnitt 3.3). Die Spektren der Kupferoxid-Referenzproben wurden nach dem Schema Cu-Refy-HSx bezeichnet, wobei y für die Nummer des Spektrums und x für die Al-Konzentration der jeweiligen Heterostruktur steht. Als Cu_2O -Referenzen wurden die Spektren der unge-

¹ Die Probe ist nicht Teil dieser Serie. Die Aufnahme ist hier beispielhaft gezeigt

ätzten (Cu-Ref01-HSx) und der 120 s mit Argon-Ionen geätzten Kupferoxid-Oberfläche (Cu-Ref02-HSx) verwendet. Eine Ausnahme bildet die Probe HS15. Hier wurde für Cu-Ref01-HS15 das Spektrum nach 30 s Ar^+ -Ätzen verwendet, da für die ungeätzte Oberfläche das 3p-Signal nicht aufgenommen wurde. Für die Proben HS00 und HS07 wurden die Referenzen Cu-Refy-HS07 verwendet, da diese Proben im selben Beschichtungsprozess hergestellt wurden. Alle Heterostrukturen wurden nach der Herstellung zeitnah (innerhalb von 3 - 4 Stunden) in die XPS-Anlage eingeschleust. Die Spektren der (Al,Ga)N-Referenzen wurden nach dem Schema Ga-Refy-HSx für die ungeätzten und Ga-HSx@Tiefe für die geätzten Proben bezeichnet. Um den beobachteten Effekt des präferentiellen Ätzens genauer zu untersuchen, wurden jeweils zwei ungeätzte und zwei geätzte Referenzproben analysiert. Als geätzte Referenzen wurden die letzten beiden Spektren der jeweiligen Tiefenprofile (Ga-HSx@Tiefe) verwendet. Ga-Ref01-HSx und Ga-Ref02-HSx wurden an zwei Punkten eines ungeätzten (Al,Ga)N-Wafer-Stücks aufgenommen. Diese wurden zuvor mit den Lösungsmitteln Aceton, Methanol und Isopropanol im Ultraschallbad jeweils fünf Minuten gereinigt. Zwischen den Bädern wurden die Proben mit destilliertem Wasser abgespült. Im Anschluss an den Reinigungsprozess wurden die Proben mit gasförmigem Stickstoff getrocknet und in einem Exikator (Vorvakuum bei 10^{-3} mbar) zwischengelagert, bis sie in die XPS-Anlage eingeschleust wurden. Es wurden zwei unterschiedliche Röntgenstrahlspezifikationen für die XPS-Experimente gewählt: 50 W Leistung mit einem Strahldurchmesser von 200 μm (punktuelle Bestrahlung) für Ga-Ref01-HSx und 100 W mit einem Strahldurchmesser von 120 μm für Ga-Ref02-HSx. Bei letzterer Einstellung wurde der Röntgenstrahl über eine quadratische Fläche mit einer Kantenlänge von 1,2 mm gerastert.

3.3 Analyse: Bestimmung der Valenzband-Diskontinuität

Die Valenzband-Diskontinuität ΔE_{VB} wird anhand der Energiedifferenzen von Core-Level (CL) zu Valenzbandmaximum (VBM) von Halbleiter A und B sowie der Energiedifferenz zwischen den Core-Levels der beiden Halbleiter im Grenzbereich des Heteroübergangs bestimmt [Kle09; Kle12b; Kra80; Kra83]:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{VB}} &= \Delta E_{\text{VBM,CL}}^{\text{B}} - \Delta E_{\text{VBM,CL}}^{\text{A}} - \Delta E_{\text{CL}}^{\text{AB}} \\ &= (E_{\text{CL}}^{\text{B}} - E_{\text{VBM}}^{\text{B}}) - (E_{\text{CL}}^{\text{A}} - E_{\text{VBM}}^{\text{A}}) - (E_{\text{CL}}^{\text{B}} - E_{\text{CL}}^{\text{A}}).\end{aligned}\tag{3.2}$$

Gleichung (3.2) wird anhand der Abb. 3.4 verdeutlicht. Die Leitungsband-Diskontinuität wird über die Bandlücken und den Valenzband-Offset mit Gleichung (2.15) berechnet. Der Valenzband-Offset kann prinzipiell aus jeder Core-Level Kombination bestimmt werden. Dies wird in Abb. 3.4 beispielhaft für die zwei Core-Level in Halbleiter A, nämlich $E_{\text{CL}_1}^{\text{A}}$ und $E_{\text{CL}_2}^{\text{A}}$ sowie das Core-Level E_{CL}^{B} von Halbleiter B gezeigt. In dieser Arbeit wurden die Valenzband-Offsets für alle Permutationen der jeweils ausgewählten Core-Level berechnet, miteinander verglichen und die deskriptive Statistik angewandt. Dazu wurde auch die sogenannte instrumentale Gewichtung eingesetzt, wobei die Daten mit dem inversen Quadrat ihrer Standardabweichung gewichtet wurden. Für den gewichteten Mittelwert gilt:

$$\bar{x} = \frac{1}{w} \cdot \sum_{i=1}^n x_i w_i \quad \text{mit} \quad w = \sum_{i=1}^n w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}.\tag{3.3}$$

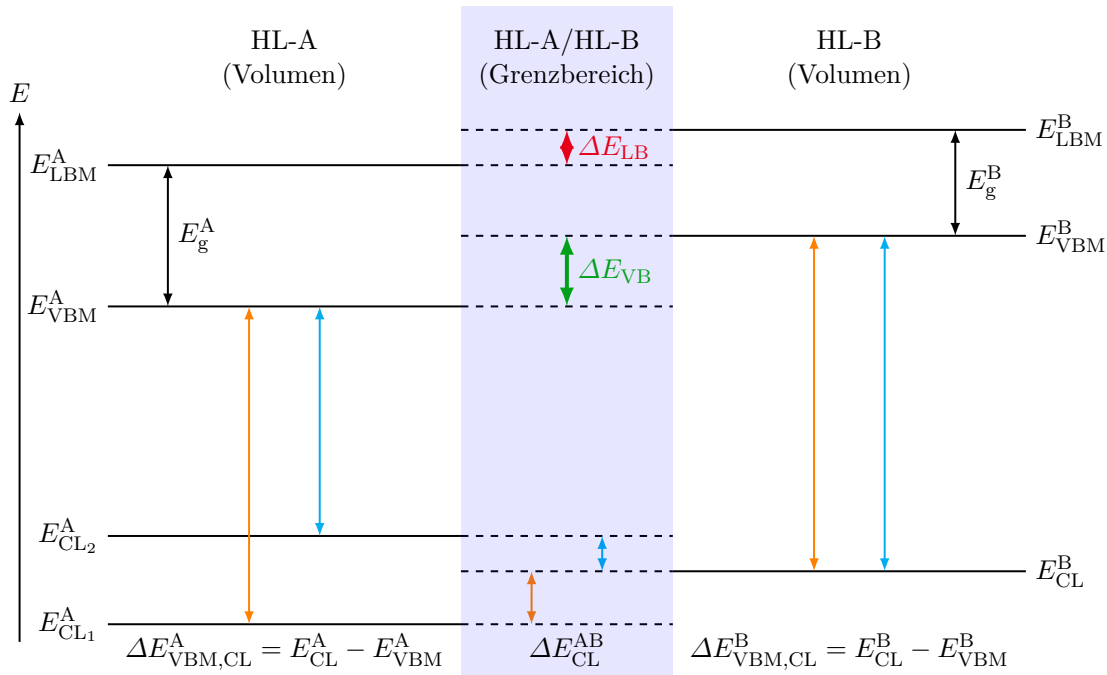


Abbildung 3.4: Schematisches Energiediagramm. Die Grafik veranschaulicht die Bestimmung der Band-Diskontinuitäten anhand der verschiedenen Energiedifferenzen.

σ_i entspricht der Standardabweichung der Daten x_i und w_i ist der Gewichtungsfaktor. Für die gewichtete Standardabweichung folgt somit:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})^2}{w - 1}}. \quad (3.4)$$

Für $w_i = 1$ entsprechen die Gleichungen (3.3) und (3.4) den Gleichungen der ungewichteten deskriptiven Statistik.

Aufgrund der Annahme, dass die Bänder sich für alle Energielevel gleichermaßen verbiegen, entsprechen die Energiedifferenzen ΔE aus den XPS- Spektren den Energiedifferenzen im Volumen für die flachen Bänder [Kra80]. Eine kritische Vorbetrachtung bzgl. der Analysetiefe und der Bindungsenergien der verschiedenen Core-Level bei starker Bandverbiegung wird in Abschnitt 3.4 vorgenommen. Für die Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{VBM,CL}} = E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ werden die Spektren der Referenzproben der Halbleiter A und B verwendet. Die Abstände zwischen den Core-Levels werden aus den Spektren am Heterogrenzübergang bestimmt. Dazu wurden die berechneten Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe aufgetragen. Zur Bestimmung der Bindungsenergien E_{CL} wurden die Komponenten der Photoelektronenlinien mit GL- und LF-Funktionen angepasst (vgl. Tabelle 2.2). Zur Berechnung des VBO wurden die Hauptkomponenten der Signale verwendet. Die zusätzlich auftauchenden Nebenkomponten im Grenzflächengebiet oder an der Oberfläche wurden zur quantitativen und qualitativen Analyse von Fremdphasen, nicht jedoch zur Berechnung des

Valenzband-Offsets, genutzt. Bei der Tiefenprofil-Methode ist die Untersuchung hinsichtlich der möglichen Auswirkung eines präferentiellen Ätzeffekts auf die chemische Verschiebung der Core-Level und des Valenzbands notwendig (siehe Abschnitt 4.4).

Die Position des Valenzbandmaximums E_{VBM} wurde mittels linearer Extrapolation der dominanten Valenzbandkante nach KLEIN et al. [Kle09; Kle12b] bestimmt. Das VBM ergibt sich aus dem Schnittpunkt zweier Geraden. Eine wird an die Flanke des Valenzbands, die zweite an den horizontalen Untergrund des Spektrums angepasst. Alternativ wird die zweite Gerade ohne Steigung auf Höhe des Mittelwerts des auslaufenden Untergrunds gesetzt. KLEIN et al. [Kle12b] geben für die Bestimmung des VBMs bzw. der $\Delta E_{\text{VBM,CL}}$ eine Unsicherheit $\geq 0,1$ eV an. Bei Vorversuchen zu der Bestimmung des Valenzbandmaximums wurde festgestellt, dass der Schnittpunkt aus der linearen Extrapolation stark von dem für die Anpassung ausgewählten Datenbereich abhängig ist. Zur Abschätzung der Unsicherheit wurde der Datenbereich stückweise geändert und es ergaben sich Standardabweichungen von bis zu $\pm 0,3$ eV, welche somit über dem von KLEIN et al. [Kle12b] als möglich erreichbaren Wert von $\pm 0,1$ eV liegen. Aus diesem Grund wurde die Vorgehensweise zur Bestimmung des Valenzbandmaximums überdacht und eine komplementäre Fehlerfunktion $\text{Erfc}(x)$ zur Anpassung der Flanke verwendet. In CasaXPS wird eine Stufenfunktion auf der Basis von $\text{Erfc}(x)$ zur Anpassung bereitgestellt [Fai13]:

$$BG(E_{\text{Kin}}) = \frac{a_0}{2} \cdot \text{Erfc}\left(\frac{a_1 - E_{\text{Kin}}}{a_2}\right) \quad (3.5)$$

$$= \frac{a_0}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{E_{\text{Kin}}}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{a_1 - x}{a_2}\right)^2\right) dx + a_3. \quad (3.6)$$

a_0 ist die Höhe der Stufe, a_1 ist der Ort der Stufe, also das Zentrum der Flanke und $2\sqrt{\ln 2}a_2$ entspricht der Linienbreite (FWHM) der Gauß-Funktion, die zur Berechnung der komplementären Fehlerfunktion benutzt wird. a_3 ist ein konstanter Versatz. Das Argument des Integrals kann als verkettete Funktion definiert werden:

$$f(\varphi(x)) = \exp\left(-\left(\frac{a_1 - x}{a_2}\right)^2\right). \quad (3.7)$$

Über den Hauptsatz der Integral und Differentialrechnung $\int_a^b = F(a) - F(b)$ und mit Hilfe der Kettenregel für Differentiation [Fai14]:

$$(F \circ \varphi)'(x) = F'(\varphi(x)) \cdot \varphi'(x) = f(\varphi(x)) \cdot \varphi'(x) = (F(\varphi(x)))'. \quad (3.8)$$

ergibt sich für die Ableitung der Stufenfunktion:

$$BG'(E_{\text{Kin}}) = \frac{a_0}{2} \cdot (f(\varphi(\infty)) \cdot \varphi'(\infty) - f(\varphi(E_{\text{Kin}})) \cdot \varphi'(E_{\text{Kin}})) \quad (3.9)$$

$$= \frac{a_0}{2} \cdot \left[0 - \exp\left(-\left(\frac{a_1 - E_{\text{Kin}}}{a_2}\right)^2\right) \cdot \left(-\frac{1}{a_2}\right) \right] \quad (3.10)$$

$$= \frac{a_0}{2a_2} \cdot \exp\left(-\left(\frac{a_1 - E_{\text{Kin}}}{a_2}\right)^2\right). \quad (3.11)$$

Aus der Ableitung an der Stelle a_1 erhält man die Steigung der Geraden durch das Zentrum der Stufe $BG'(E_{\text{Kin}} = a_1) = a_0/(2a_2)$. Daraus ergibt sich die Extrapolationsgerade der angepassten Flanke zu:

$$y_T(E_{\text{Kin}}) = \frac{a_0}{2a_2} E_{\text{Kin}} + \frac{a_0}{2} \left(1 - \frac{a_1}{a_2}\right) + a_3. \quad (3.12)$$

Der Schnittpunkt der Geraden $y_T(E_{\text{Kin}})$ mit dem konstanten horizontalen Untergrund, der durch $y_H(E_{\text{Kin}}) = a_3$ gegeben ist, entspricht dem Valenzbandmaximum und lautet:

$$E_{\text{VBM}}(E_{\text{Kin}}) = a_1 - a_2. \quad (3.13)$$

Dies bedeutet, dass sich das Valenzbandmaximum direkt aus den Parametern a_1 und a_2 der Stufenfunktion $BG(E_{\text{Kin}})$ bestimmen lässt. Das VBM kann über Gleichung (2.17) direkt in die Bindungsenergie umgerechnet werden. Diese Methode wurde bereits verifiziert [Gar06]. Anhand der komplementären Fehlerfunktion ist eine objektive Anpassung der Valenzbandkante möglich. Die ermittelte Standardabweichung aufgrund der manuellen Wahl des anzupassenden Datenbereichs ist $\leq 0,05$ eV.

Eine andere Variante zur Bestimmung des Valenzbandmaximums wird von KRAUT et al. [Kra80; Kra83] vorgeschlagen. Dazu wird das Valenzband mit einer theoretisch berechneten Zustandsdichte VBDOS (engl.: valence band density of states), die mit einer Gauß-Funktion gefaltet wird, angepasst. Die Gauß-Funktion spiegelt hier die Verbreiterung der Zustandsdichte durch das XPS-Experiment wieder. Nach der Anpassung des Valenzbands durch die verbreiterte VBDOS-Funktion wird das VBM anhand der Verschiebung des Nullpunkts der VBDOS bestimmt. Die Autoren geben die Unsicherheiten für diese Methode mit $\leq 0,1$ eV an. Die Bestimmung des Valenzbandmaximums beinhaltet die größte Unsicherheit bei der Berechnung der Valenzband-Diskontinuität mittels Photoelektronenspektroskopie. Beide oben genannte Methoden beinhalten Unsicherheitsfaktoren. Bei der linearen Extrapolation ist eine hohe Qualität der Valenzbandspektren notwendig, d. h. sie müssen mit einem niedrigen Rauschen und einer hohen Auflösung gemessen worden sein. Für die zweite Variante hängt der bestimmte Wert sowohl von der verwendeten theoretisch berechneten VBDOS als auch von der exakten Bestimmung der Linienverbreiterung durch das verwendete XPS-Instrument ab.

In dieser Arbeit wurde das VBM mit der Variante der linearen Extrapolation, die aus den Parametern der komplementären Fehlerfunktion ermittelt wurde, bestimmt.

3.4 Kritische Vorbetrachtung der Sondeneigenschaften

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Eigenschaften der Sonden, die im XPS-Experiment zur Verfügung standen, in Bezug auf die Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{VBM,CL}}$ und die Untersuchung des Grenzflächenbereichs der Heterostruktur kritisch betrachtet. Als Sonden werden die unterschiedlichen Core-Level bezeichnet, deren Profile einem exponentiellen Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Analysetiefe entsprechen. Da die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen von deren kinetischer Energie abhängig ist, besitzen die Sonden unterschiedliche Analysetiefen. In Abb. 3.5 (links) sind schematisch die Profile zweier Sonden S_1 und S_2 dargestellt. Die Sonde S_1 entspricht hierbei einem Oberflächen- bzw. Grenzflächen-sensitiveren Core-Level, wie z. B. den $2p$ -Zuständen und S_2 einem Core-Level mit größerer Analysetiefe, wie z. B. den $3p$ - oder $3d$ -Zuständen. Der Verlauf von λ_e in Abhängigkeit von der kinetischen Energie (vgl. Abb. 2.10(b)) lässt sich nach SEAH und DENCH [Sea79] über folgende Relation bestimmen:

$$\lambda_e = \frac{a}{E_{\text{Kin}}^2} + b \cdot \sqrt{E_{\text{Kin}}}. \quad (3.14)$$

Die Parameter a und b wurden für Elemente sowie organische und anorganische Verbindungen bestimmt. Für letztere gelten die Parameter $a = 641$ und $b = 0,096$ und λ_e wird in Nanometer angegeben. Über Gleichung (3.14) ergibt sich daraus eine Differenz von 1,3 nm zwischen den λ_e -Werten von Cu $2p$ und Cu $3p$ sowie 1,7 nm zwischen denen von Ga $2p$ und Ga $3p$ und 1,8 nm zwischen denen von Ga $2p$ und Ga $3d$. Anhand des exponentiellen Verlaufs der Intensität der verschiedenen Sonden (vgl. Abb. 3.5) wird klar, dass die Elektronen im Bereich von $1\lambda_e$ hauptsächlich zur Intensität der XPS-Signale beitragen und die Differenz der Analysetiefen für $z = 1\lambda_e$ zwischen 1,3 und 1,8 nm liegt. Für $z = 3\lambda_e$ beträgt die Differenz entsprechend 3,9 bis 5,4 nm, wobei die Elektronen aus den tieferen Regionen auf-

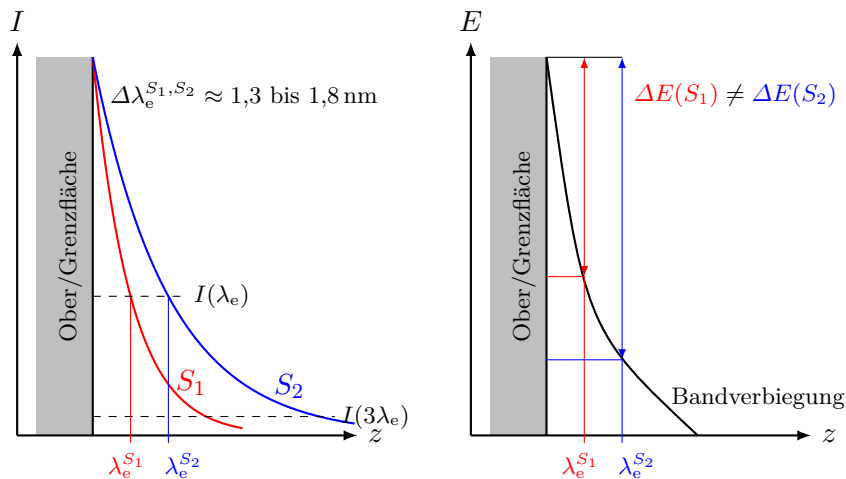


Abbildung 3.5: Darstellung der Sondenprofile für verschiedene Ausdringtiefen. Die Sonde S_1 ist sensitiver bzgl. der Oberfläche bzw. Grenzfläche als S_2 . Dies entspricht z. B. dem Unterschied zwischen den Core-Leveln der $2p$ - und der $3p$ - oder $3d$ -Zustände.

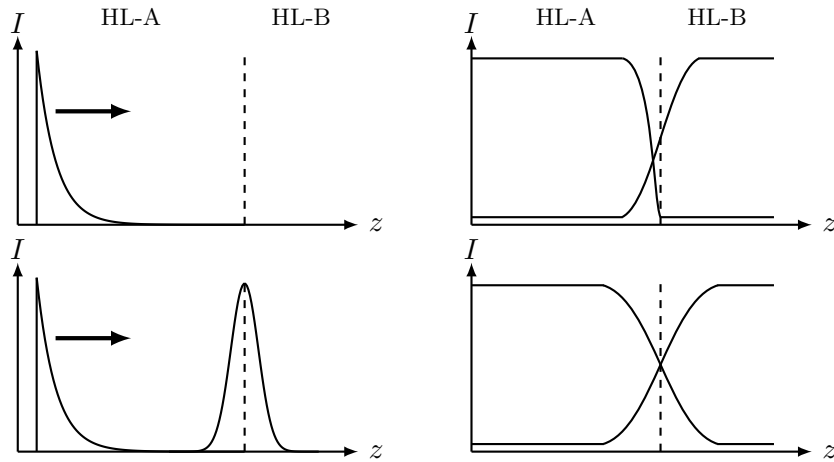


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Intensitätsverlaufs für eine scharfe (oben) und eine unscharfe (unten) Grenzfläche einer Heteroübergangs zwischen Halbleiter A (HL-A) und Halbleiter B (HL-B).

grund des exponentiellen Verlaufs weniger zur Gesamtintensität der Photoelektronensignale beitragen.

In Abb. 3.5 (links) ist schematisch dargestellt, dass die verschiedenen Sonden aufgrund ihrer Analysetiefe unterschiedliche Energiebereiche überstreichen, aus welchen sich die Energiepositionen im XPS-Spektrum ergeben. Im Fall von flachen Bändern oder schwachen Bandverbiegungen können diese Unterschiede vernachlässigt werden. Treten starke Verbiegungen an den Grenzflächen auf, so ergeben sich energetische Unterschiede aufgrund der verschiedenen Analysetiefen. Dies bedeutet, dass sich anhand der verschiedenen Sonden der Einfluß der Bandverbiegung beobachten lässt. Dieser Aspekt wird in der Diskussion der anhand unterschiedlicher Core-Level berechneten Band-Offsets noch Anwendung finden (vgl. Abschnitt 4.3 und 4.5).

Ein weiterer Aspekt, der vorab betrachtet werden soll, ist die Tiefenauflösung und der Intensitätsverlauf im Bereich der Grenzfläche des Heteroübergangs. Aufgrund des zur Herstellung der Heterostruktur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ verwendeten Depositionsverfahrens des RF-Sputterns wird kein scharfer Heteroübergang erwartet. Da die Breite der Grenzfläche in der Größenordnung der Analysetiefe der Sonden vermutet wird, soll anhand von Abb. 3.6 veranschaulicht werden, wie es möglich ist, trotz der Tiefenunschärfe einen scharfen von einem unscharfen Übergang zu unterscheiden. Auf der linken Seite von Abb. 3.6 sind die Profile der Sonde und der Breite der Grenzfläche dargestellt. Beim Erstellen des Tiefenprofils wird die Schicht stückweise abgetragen und das Sondenprofil verschiebt sich entsprechend nach rechts. Der resultierende Verlauf der relativen Intensität ist schematisch auf der rechten Seite von Abb. 3.6 dargestellt. Während bei einer scharfen Grenze die Intensität von HL-A abrupt abfällt und die von HL-B kurz vor der Grenze anzusteigen beginnt, weisen die Intensitäten beider Halbleiter bei einem unscharfen Übergang flachere Ausläufer in den jeweils anderen Bereich auf. Der charakteristische Verlauf des relativen Intensitätsprofils eines unscharfen Übergangs ist fast symmetrisch, während der des scharfen Übergangs

asymmetrisch ist. Letzteres ist auf das exponentielle Sondenprofil und das Abtragen der oberen Schicht bei der Erstellung des Tiefenprofils zurückzuführen. Anhand dieser Charakteristika lässt sich trotz der Tiefenunschärfe der Sonde ein scharfer von einem unscharfen Übergang unterscheiden und auch die Breite aus dem Tiefenprofil abschätzen, auch wenn diese in der Größenordnung der Analysetiefe liegt.

KAPITEL 4

Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus den Analysen der XPS-Signale von Cu_2O und $(\text{Al,Ga})\text{N}$ vorgestellt. In den ersten beiden Abschnitten 4.1 und 4.2 wird die Analyse der XPS-Detailspektren betrachtet. Dies beinhaltet das Entmischen der Signale in ihre verschiedenen Komponenten. Dazu wurden in sich konsistente Anpassungsmodelle mittels CasaXPS entwickelt, deren Parameterraum in den physikalisch definierten Grenzen optimiert wurde. Die aus den Linienpositionen und Intensitäten berechneten relativen Konzentrationen, Augerparameter und Band-Diskontinuitäten werden in Abschnitt 4.3 beschrieben. Letztere wurden tiefenabhängig im gesamten Grenzbereich der Heterostruktur bestimmt. Zusätzlich wurden anhand der Tiefenprofile der relativen Konzentrationen und der Augerparameter Fremdphasen im Grenzbereich des Heteroübergangs festgestellt. Aus den ermittelten Informationen lässt sich ein umfassendes Bild des Valenzbandverlaufs im Grenzbereich rekonstruieren. Dieser Verlauf sowie die Entwicklung der Band-Diskontinuitäten für die unterschiedlichen Aluminium-Konzentrationen wird in Abschnitt 4.5 diskutiert. Weiterhin wurden Unterschiede der relativen Konzentrationen und chemische Verschiebungen aufgrund des Ionen-Ätzens der $(\text{Al,Ga})\text{N}$ -Oberflächen beobachtet (Abschnitt 4.2 und 4.3). Die Analyse dazu ist in Abschnitt 4.4 zu finden. Eine abschließende Diskussion des Ätzeffekts findet ebenfalls in Abschnitt 4.5 statt.

4.1 XPS-Signale des Kupferoxids

In diesem Abschnitt wird die Analyse der XPS-Linien des Kupferoxids vorgestellt. Es wurde eine Anpassung der Photoelektronen-Linien $\text{Cu } 2p$, $\text{Cu } 3p$, $\text{O } 1s$ und der Augerelektronenlinie $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ vorgenommen. Das Valenzband wurde untersucht und das Valenzbandmaximum bestimmt. Am Ende dieses Abschnitts ist ein Vergleich der Unsicherheiten der Energiedifferenzen sowie der Augerparameter dargestellt. Abschließend werden die ermittelten Positionen der VBM-Werte sowie die Energiedifferenzen zwischen Core-Level und VBM der Cu-Refy-HSx-Spektren zusammengefasst. Zunächst werden die im Cu_2O -Spektrum auftretenden Signale gezeigt. In Abb. 4.1 sind die Übersichtsspektren der Kupferoxid Referenzproben Cu-Ref01-HSx zu sehen. Die Übersichtsspektren zeigen die erwarteten Linien für Kupfer $\text{Cu } 2p$, $\text{Cu } 3s$, $\text{Cu } 3p$, $\text{Cu } 3d$ und Cu LMM . Die p -Linien sind aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zusätzlich aufgespalten in die Komponenten $j = 1/2$ und $j = 3/2$. Die Aufspaltung der $2p$ -Linien beträgt $\Delta E_B = (19,84 \pm 0,01) \text{ eV}$, so dass

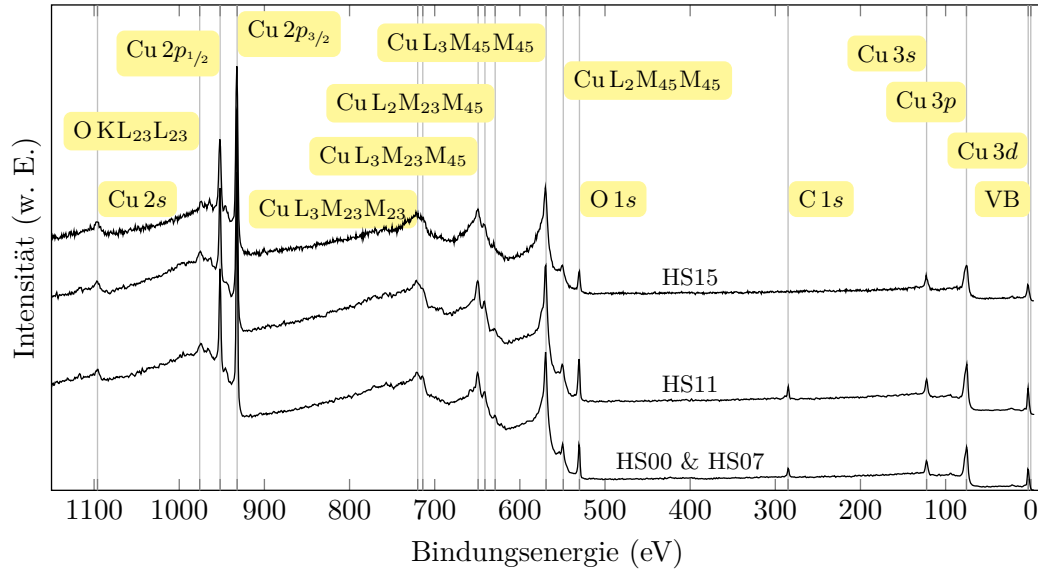


Abbildung 4.1: Übersichtsspektren der Cu-Ref01-HSx-Proben.

zwei getrennte Signale zu beobachten sind. Für die $3p$ -Linien beträgt die Aufspaltung $\Delta E_B = (2,48 \pm 0,03) \text{ eV}$ und das Signal bildet eine Stufenstruktur aus. Die angegebenen Werte wurden aus den Detailspektren der Cu-Refy-HSx-Spektren bestimmt. Weiterhin spaltet die $3d$ -Linie in die Komponenten $j = 3/2$ und $j = 5/2$ auf, was jedoch nicht mehr aufgelöst werden kann. Das Cu $3d$ -Signal hat eine breite, leicht asymmetrische Form. Der Bereich zwischen $E_B = 549 \dots 720 \text{ eV}$ wird von den Augerelektronenlinien bestimmt. Die prominente Linie entspricht dem Cu $L_3M_{45}M_{45}$ -Übergang bei $E_B = 570 \text{ eV}$ ($E_{\text{Kin}} = 916,6 \text{ eV}$). Weiterhin ist die O $1s$ -Linie des Sauerstoffs, die C $1s$ -Linie des Kohlenstoffs und die Valenzbandkante VB zu sehen. Letztere geht im Übersichtsspektrum aufgrund des nahegelegenen Cu $3d$ -Signals etwas unter.

Im Folgenden werden die Spektren der ungeätzten (Cu-Ref01-HS07) und der geätzten Cu₂O-Probe Cu-Ref02-HS07 vorgestellt. Die Spektren zeigen die aufgenommenen Daten sowie die angepassten Komponenten. Der inelastische Streuuntergrund wurde meist bereits subtrahiert, andernfalls ist dies im Text vermerkt. Der subtrahierte Untergrund wird durch die braunen Linien auf der Höhe von $I = 0 \text{ CPS}$ dargestellt. Sind mehrere stark ausgeprägte Komponenten in einem Spektrum zu sehen, wird die Superposition dieser als graue Linien dargestellt. Unterhalb der eigentlichen Spektren ist der Verlauf des Residuums zu sehen. Diese Kurve zeigt qualitativ die Güte der Anpassung. In Abb. 4.2 sind die Cu $2p$ -Linien im Detail dargestellt. Die $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Signale wurden jeweils mit zwei GL(75)-Kurven angepasst. Als Startparameter für die Anpassung wurde für die Cu(II)-Komponente der Abstand $\Delta E_B = +1,4 \text{ eV}$ relativ zur Cu₂O-Komponente vorgegeben. Der Abstand der Cu(II)-Komponente wurde zu niedrigerer Bindungsenergie um $0,2 \text{ eV}$ ausgehend von der Startenergie beschränkt, wobei der Energiebereich der Cu(I)-Komponente nicht beschränkt wurde. Wenn nötig, wurde der Abstand während des Anpassungsprozesses festgehalten. Auch das Intensitätsverhältnis der p -Linien von $1 : 2$ wurde zur Beschränkung

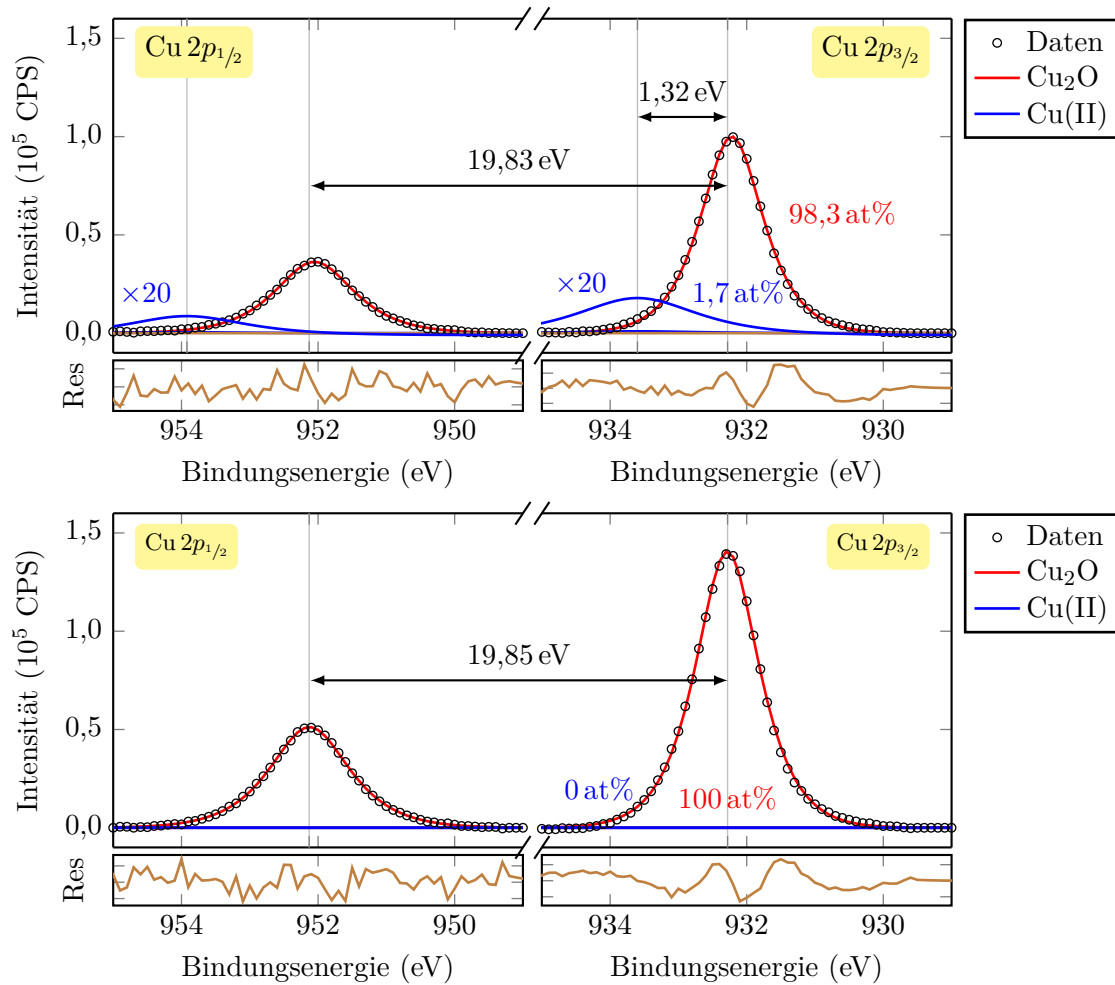


Abbildung 4.2: Detailspektren Cu 2p von Cu-Ref01-HS07 (oben) und Cu-Ref02-HS07 (unten)

der Signalintensitäten festgelegt. Hauptsächlich wurde dies für die Cu(II)-Komponenten angewandt. Die Linienbreite (FWHM) der Cu₂O-Komponente wurde freigegeben und beträgt $(1,40 \pm 0,05)$ eV für die $2p_{1/2}$ - und $(1,10 \pm 0,05)$ eV für die $2p_{3/2}$ -Linie. Für CuO ist eine Linienbreite größer 2 eV aus eigenen Messungen und weiteren Arbeiten [Bie10; Nau12] bekannt und dient neben dem für Cu(II) typischen shake up Satelliten zur Unterscheidung der Kupferoxide. Daher wurde die Breite der Cu(II)-Komponente auf den Bereich von 2 bis 3 eV beschränkt. Wie in Abb. 4.2 zu sehen ist, weisen die Proben nur einen sehr geringen Anteil an Cu(II) im Spektrum der Oberfläche auf (1,7 at%), der nach 120 s in situ Ar⁺-Ätzen verschwindet. Es handelt sich um eine leichte Oberflächenoxidation. Die Cu(II)-Komponente wurde in Abb. 4.2 (oben) um das 20-fache vergrößert dargestellt.

Abb. 4.3 zeigt das Cu 3p-Detailspektrum der Kupferoxidschichten Cu-Ref01-HS07 und Cu-Ref02-HS07. Das Signal wurde ausschließlich mit der Komponente für Cu₂O angepasst. Es wurde eine GL(83)-Linienform verwendet. Dazu wurden die Parameter der Linienbreite

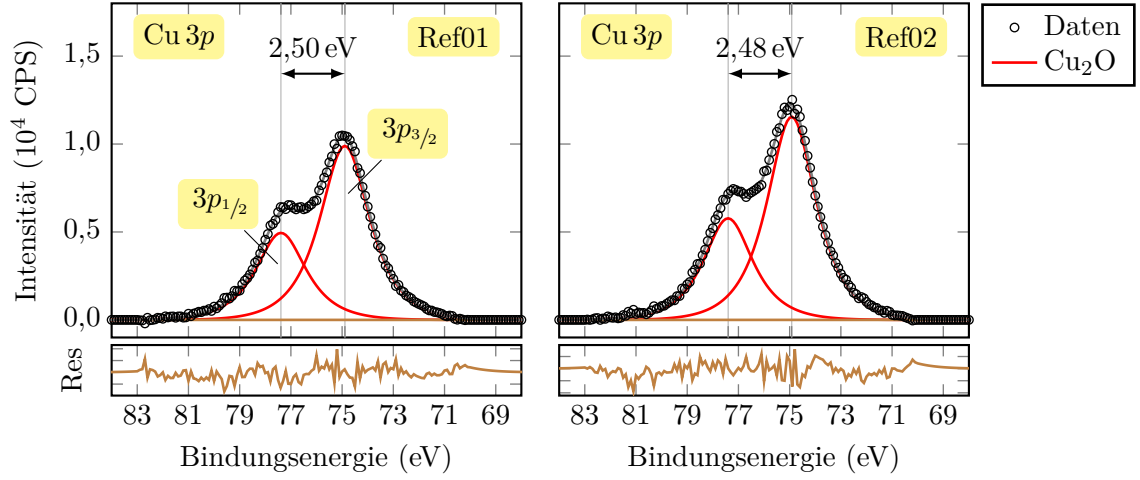


Abbildung 4.3: Detailspektren Cu 3p von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts)

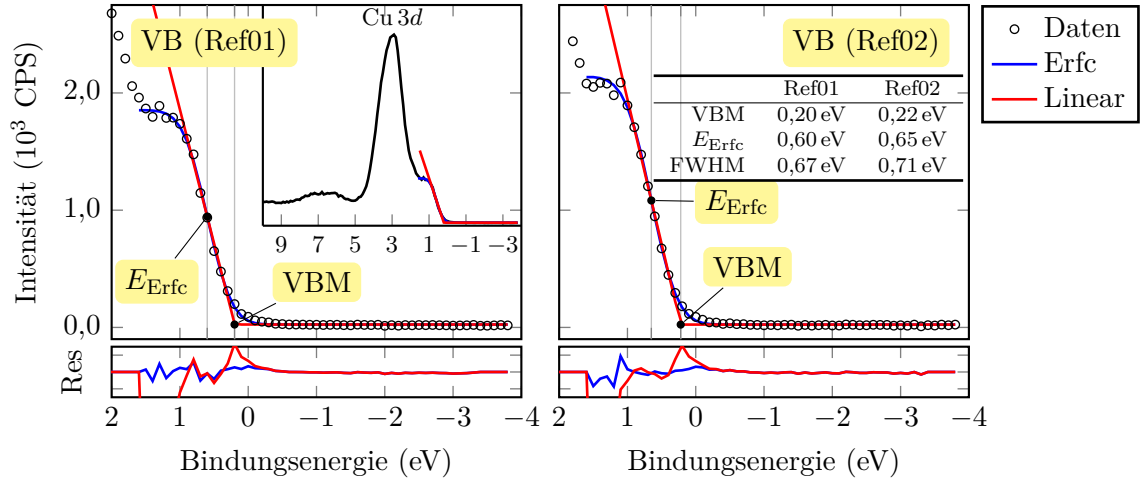


Abbildung 4.4: Detailspektren des Valenzbands von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts). Der Einsatz zeigt einen weiteren Bereich des Valenzbands mit Cu 3d von Cu-Ref01-HS07.

und der Intensität für die $3p_{3/2}$ -Komponente während der Kurvenanpassung freigegeben, während die $3p_{1/2}$ -Komponente durch ein festes FWHM-Verhältnis von 1:1 und ein Intensitätsverhältnis von 1:2 zu $3p_{3/2}$ beschränkt wurde. Der Energieabstand zwischen den aufgespaltenen Signalen wurde nicht beschränkt, außer die Optimierung führte zu physikalisch nicht definierten Werten. Für den Cu(II)-Zustand konnte keine physikalisch sinnvolle zweite Komponente angepasst werden. Wie in den 2p-Signalen bereits zu sehen war (vgl. Abb. 4.2), ist die Cu(II)-Komponente nur sehr schwach ausgeprägt. Aus den RSFs der 2p- und 3p-Linien des Kupfers ergibt sich ein Sensitivitätsunterschied von 4,45:1. Auch die Linienbreite des 3p-Signals ist mit $(3,94 \pm 0,07)$ eV für die gesamte Region bzw. mit $(2,28 \pm 0,05)$ eV für die Spin-Bahn aufgespaltenen Linien größer als die des 2p-Signals.

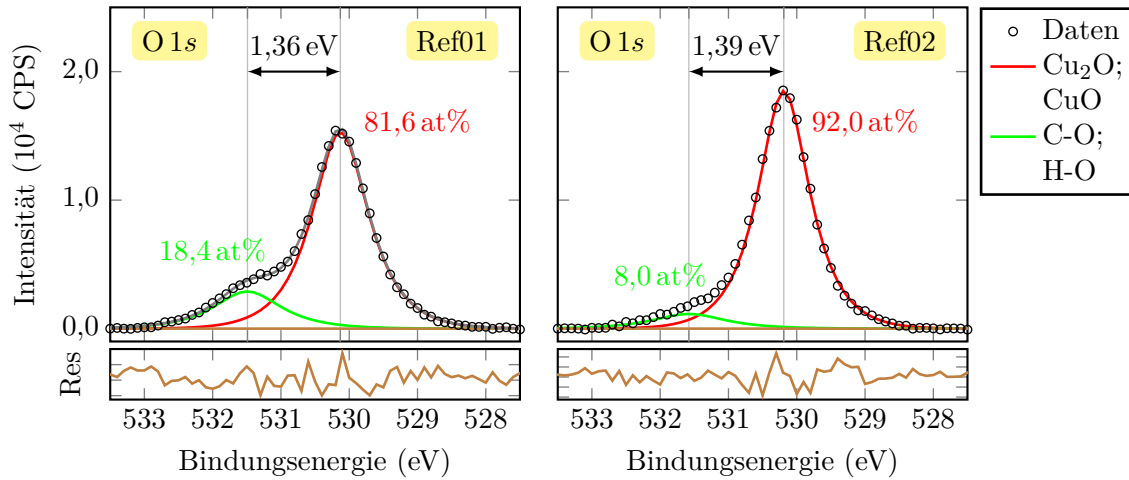


Abbildung 4.5: Detailspektren O 1s von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts)

Die niedrigere Sensitivität und die größere Linienbreite erschweren die Anpassung einer schwach ausgeprägten Komponente, in diesem Fall des Cu(II), zusätzlich. Gerade mit Hinblick auf die Entmischung der Signale im Bereich des Heteroübergangs schienen die Ergebnisse der Anpassung mit zwei Komponenten fragwürdig. Zusätzlich sei an dieser Stelle bereits angemerkt, dass die Al 2*p*-Linie im Bereich des Cu 3*p*-Signals liegt und bei der Zusammensetzung der Cu 3*p*-Linie im Grenzübergang berücksichtigt werden muss (siehe Abb. 4.15). Zusammengefasst bedeutet dies, dass die Cu 3*p*-Region mit den Komponenten Cu 3*p*_{1/2} und Cu 3*p*_{3/2} für Cu₂O sowie einer weiteren Komponente für die Al 2*p*-Linie, die im Grenzbereich der Heterostrukturen HS07 - HS15 das Cu 3*p*-Signal überlagert, angepasst wurde.

In Abb. 4.4 im Einsatz der linken Grafik ist das Valenzband des Kupferoxids zu sehen. Das Signal bei ca. 3 eV entspricht der Cu 3*d*-Linie. Direkt unterhalb des Signals beginnt der Abfall der Valenzbandkante, welche in Abb. 4.4 vergrößert dargestellt ist. Die Flanke wurde mit der komplementären Fehlerfunktion Erfc angenähert (vgl. Gleichung (3.5)). Aus den Parametern der Anpassungsfunktion wird das Zentrum der Flanke E_{Erfc} und das Valenzbandmaximum VBM bestimmt (vgl. Abschnitt 3.3 und Gleichung (3.13)). In Abb. 4.4 (rechts) sind die Parameter VBM, E_{Erfc} und FWHM für beide Referenzen tabelliert. Die Werte variieren im Rahmen ihrer Unsicherheit. Am Ende des Abschnitts wird eine Betrachtung der Streuung der Energiedifferenzen von den Core-Level zum VBM und der Core-Level untereinander für alle Kupferoxid-Referenzproben angestellt (siehe Abb. 4.7 links und Tabelle 4.1).

Die Abb. 4.5 zeigen das Sauerstoff-Signal O 1s. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass das Spektrum der zweiten Referenz (rechts) nach 120 s in situ Ar⁺-Ätzen aufgenommen wurde. Es sind zwei Komponenten in der O 1s-Linie zu sehen. Beide wurden mit einer GL(83)-Linienform angenähert. Die rote Komponente ist den Kupferoxiden Cu₂O und CuO zuzuordnen. Die CuO-Komponente liegt im O 1s-Signal um −0,2 bis −0,4 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben (bekannt aus Vorversuchen und der NIST-Datenbank [Nau12]).

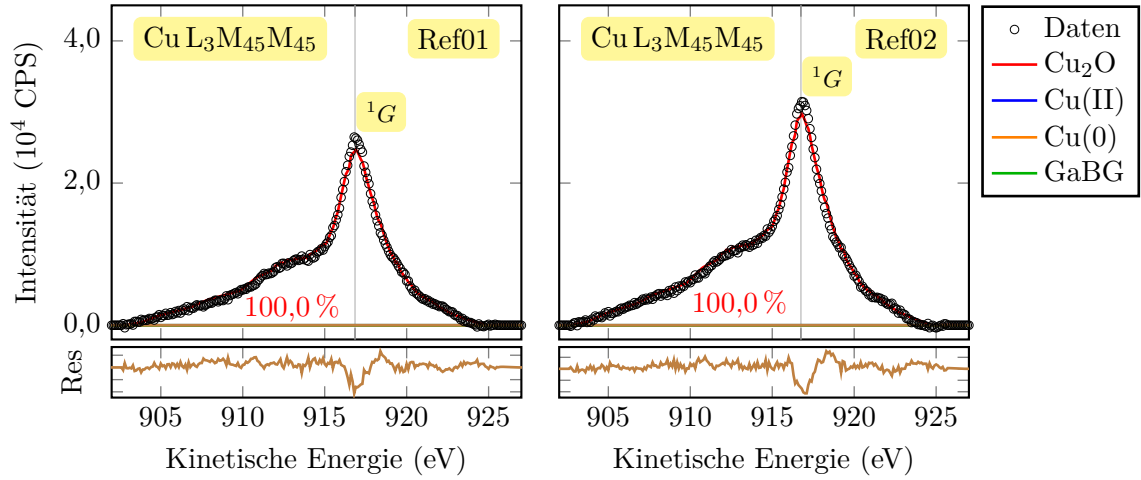


Abbildung 4.6: Detailspektren Cu L₃M₄₅M₄₅ von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts)

Aufgrund des geringen Anteils des Cu(II)-Zustands wurde der Sauerstoffanteil der Kupferoxide nicht weiter in die Substruktur zerlegt. Die grüne Kurve beschreibt Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ([Mou92; Nau12] und ist gegenüber dem Kupferoxidanteil um ca. 1,4 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Im Spektrum der Oberfläche (links) ist der relative Anteil von C-O und H-O größer als im Spektrum der in situ gereinigten Oberfläche. Es handelt sich um adsorbierte Kohlen-Wasserstoff-Verbindungen aus der Atmosphäre, die typischerweise in jedem Spektrum an der Oberfläche zu sehen sind und durch das Ar⁺-Ätzen abgetragen werden. Die oberflächliche Kohlenstoff-Verunreinigung wird durch gründliches Reinigen der Proben mit den entsprechenden Lösungsmitteln stark reduziert. In allen Spektren der geätzten Referenzproben (Abb. 4.2 - Abb. 4.6) ist im Vergleich zu den ungeätzten Proben eine leicht erhöhte Zählrate zu verzeichnen. Dies ist ebenfalls auf die Verunreinigung der Oberfläche zurückzuführen. Je dicker die Oberflächenbedeckung ist, desto niedriger sind die Signalintensitäten der eigentlichen Schicht und desto höher ist der streuelastische Untergrund. Dies kann zu Positionsverschiebungen der Signale und fehlerhafter Quantifizierung führen und ist bei der Analyse zu berücksichtigen. Für die Analyse des Grenzbereichs der Heterostrukturen wurde eine weitere Komponente zur Anpassung der O 1s-Linie hinzugefügt, die ebenfalls zu höherer Bindungsenergie im Vergleich zum Kupferoxidanteil verschoben ist und einer Verbindung aus Ga und O zugeordnet werden kann (siehe Abb. 4.17 und Abb. 4.21).

Abb. 4.6 zeigt die Multiplett-Struktur der Cu L₃M₄₅M₄₅-Augerelektronenlinie. Wie bereits in Kapitel 3 erläutert, wurde das Augerelektronensignal des Kupferoxids mit einer selbsterstellten Linienform angepasst. Dazu wurde aus den Spektren der Referenzproben für Cu₂O, CuO und Cu, die in Abb. 2.13 gezeigt wurden, jeweils eine Linienform kreiert. Die Halbwertsbreite wurde auf den Wert 1 festgelegt und entspricht somit der Originalform. Die Referenz-Spektren wurden mit den gleichen Messparametern wie die Spektren der Cu₂O/(Al)GaN-Serie erstellt. Während der Anpassung wurde die Linienbreite im Bereich von 0.9 – 1.1 freigegeben. Der Wert blieb während der Anpassung im Bereich von

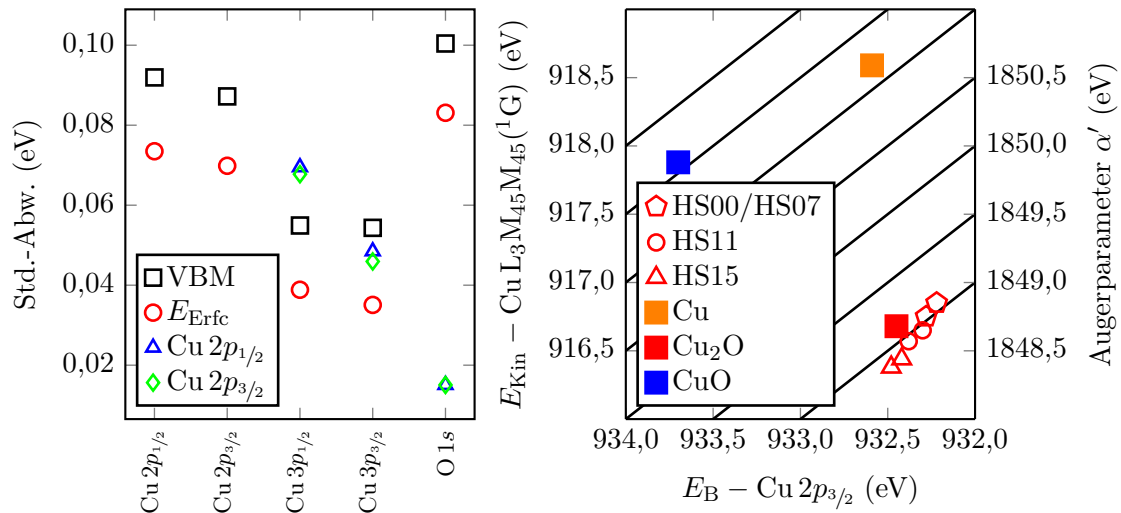


Abbildung 4.7: Links sind die Standardabweichungen der Energiedifferenzen zwischen den Core-Level und den Valenzbandpositionen VBM und E_{Erfc} , sowie untereinander zu sehen. Rechts ist der Wagnerplot für die Cu-Refs-HS00-HS15 (rote, offene Symbole) dargestellt. Die gefüllten, großen Symbole sind die berechneten Mittelwerte aus der NIST-Datenbank [Nau12] für Cu_2O , CuO und Cu .

$0,95 \pm 0,05$. Als Startwerte für die Positionsabstände wurden $\Delta E(\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}) = 1,2 \text{ eV}$ und $\Delta E(\text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}) = 2,1 \text{ eV}$ gewählt. Allen Energiepositionen wurde ein Bereich von $\pm 0,2 \text{ eV}$ eingeräumt. Dieser wurde während des Anpassungsprozesses, bei Bedarf, relativ zur Cu_2O -Komponente schrittweise erweitert. Wie in Abb. 4.6 zu sehen ist, wurde das Augerelektronensignal ausschließlich mit einem Cu_2O -Anteil angenähert. Dies gilt auch für die übrigen Referenzen der Kupferoxide aus dieser Serie. Im Grenzbereich der Heterostruktur wird sich dies jedoch ändern (siehe Abb. 4.21). Dort wurde für die Analyse der $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ -Linie jeweils eine Linienform des (Al)GaN-Untergrunds hinzugefügt. Diese Linienform wurde anhand der Spektren am Ende des jeweiligen Tiefenprofils erstellt, da der Untergrund dort nicht ausschließlich flach ist. Die Position der Untergrund-Linienform (GaBG) wurde im Bereich $\pm 0,1 \text{ eV}$ festgehalten. Auch von dieser Linienform ist in den Kupferoxid-Referenzspektren, wie erwartet, nichts zu sehen. Sie taucht erst mit den (Al)GaN-Linien im Tiefenprofil auf. Die 2s- und 3s-Linien des Kupfers wurden aufgrund der schwachen Signalintensität nicht als Detailspektren aufgenommen.

In Abb. 4.7 ist der Wagnerplot für die Kupferoxid-Referenzen zu sehen. Die gefüllten, großen Symbole sind die berechneten Mittelwerte aus der NIST-Datenbank [Nau12] für Cu_2O , CuO und Cu (vgl. Abb. 2.14). Die roten, offenen Symbole zeigen die Augerparameter und Energiepositionen der Cu_2O -Referenzproben. Wie aus Abb. 4.7 hervorgeht, liegen die Werte im Bereich von Cu_2O . Es wurde kein weiterer Übergang in den Augerelektronenlinien festgestellt. Die Abweichungen in den Energiepositionen entlang der Augerparameterlinie sind aufladungsbedingt und erfolgen aufgrund der Unsicherheit der Aufladungskorrektur zu C 1s. Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, ist die Verwendung des C 1s-Levels als

Referenzniveau und der Vergleich von absoluten Energiepositionen auf dieser Grundlage nur bis zu einem gewissen Maße sinnvoll. Um kleine chemische Verschiebungen im Bereich einiger 0,01 - 0,1 eV zu betrachten, ist der Augerparameter sowie der Vergleich von Energiedifferenzen zwischen den Leveln sicherer, da sie unabhängig von Aufladungseffekten sind. Die aufladungsbedingten Verschiebungen der Core-Level können aufgrund der Messung bei gleichem Neutralisationspotential als direkte Verschiebung des VBM zum Fermi-Niveau interpretiert werden. Dies bedeutet, dass die Verschiebungen unterschiedliche Bandverbiegungen zur Oberfläche beschreiben. Unterschiede liegen in einem Bereich $< 0,3$ eV und sind auf die Rauigkeit der polykristallinen Oberflächen zurückzuführen.

Abb. 4.7 (links) zeigt die Standardabweichung der Energiedifferenzen zwischen den Cu_2O -Komponenten der Core-Level und dem VB sowie zwischen den Core-Leveln. Auf der Abszisse sind die Level aufgetragen, zu welchen die Differenz der in der Legende gelisteten Level gebildet wurde. Die Standardabweichung wurde für die Energiedifferenzen der sechs Kupferoxid-Referenzspektren bestimmt. Die Streuung der Energiedifferenzen ΔE ist $\leq 0,1$ eV. D. h. die Abweichungen liegen im Bereich der erwarteten Unsicherheit. Daraus ergibt sich auch, dass keine chemische Verschiebung der Cu_2O -Komponenten aufgrund des Ar^+ -Ätzens erfolgt. Zwischen den kernnahen Leveln (bis auf $\text{Cu } 3p_{1/2}$) ist die Abweichung kleiner als für die Differenz dieser zum Valenzbandmaximum. Für die Differenzen der Core-Level zu E_{Erfc} ist die Abweichung wiederum kleiner als für die Differenzen zum VBM. Da das VBM aus den Parametern der angepassten Stufenfunktion berechnet wird, ergibt sich ein paarweiser Verlauf der beiden Werte. In Tabelle 4.1 sind die Energiedifferenzen zwischen den kernnahen Leveln und dem Valenzbandmaximum $\Delta E_{\text{VBM,CL}}$ sowie die Positionen des VBMs E_{VBM} für die Cu_2O -Referenzen aufgelistet.

Tabelle 4.1: Energiedifferenzen der Cu_2O -Referenzproben (Cu-Refy-HSx) zum VBM sowie die Position des VBMs E_{VBM} . Alle Angaben sind in (eV).

Level	HS00 & HS07	HS11	HS15	Mittelwerte
$\Delta E_{\text{VBM,Cu } 2p_{1/2}}$	$951,88 \pm 0,04$	$951,81 \pm 0,04$	$952,00 \pm 0,01$	$951,90 \pm 0,09$
$\Delta E_{\text{VBM,Cu } 2p_{3/2}}$	$932,04 \pm 0,03$	$931,97 \pm 0,04$	$932,16 \pm 0,01$	$932,06 \pm 0,09$
$\Delta E_{\text{VBM,Cu } 3p_{1/2}}$	$77,19 \pm 0,01$	$77,12 \pm 0,05$	$77,21 \pm 0,04$	$77,17 \pm 0,05$
$\Delta E_{\text{VBM,Cu } 3p_{3/2}}$	$74,70 \pm 0,03$	$74,63 \pm 0,01$	$74,75 \pm 0,02$	$74,69 \pm 0,05$
$\Delta E_{\text{VBM,O } 1s}$	$529,95 \pm 0,03$	$529,86 \pm 0,05$	$530,07 \pm 0,01$	$529,96 \pm 0,10$
E_{VBM}	$0,21 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,09$	$0,30 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,08$

4.2 XPS-Signale des Aluminium-Galliumnitrids

In diesem Abschnitt wird die Analyse der XPS-Linien des (Al,Ga)N beschrieben. Dazu wurde eine Entmischung der Signale in die Komponenten für die Photoelektronenlinien Ga $2p$, Ga $3p$, Ga $3d$, N $1s$ sowie für die Augerlektronenlinien Ga $L_2M_{45}M_{45}$ und Ga $L_3M_{45}M_{45}$ vorgenommen. Weiterhin wird die Vorgehensweise zur Bestimmung des Valenzbandmaximums von (Al,Ga)N vorgestellt, da das Valenzband nach dem Ionen-Ätzen eine Schulterstruktur aufwies, welche die Anpassung der eigentlichen Flanke erschwerte. Am Ende dieses Abschnitts werden die ermittelten Positionen und Energiedifferenzen sowie die Augerparameter der ungeätzten Referenzspektren (Ga-Refy-HSx) und der geätzten Referenzspektren (Ga-HSx) dargestellt.

Zuerst werden die im (Al,Ga)N auftretenden Linien erläutert. In Abb. 4.8 sind die Übersichtsspektren der (Al,Ga)N-Referenzprobe Ref01 zu sehen. Im Übersichtsspektrum treten folgende Linien mit absteigender Bindungsenergie auf: Ga $2p$, OKL $_{23}L_{23}$, Ga $L_3M_{23}M_{23}$, O $1s$, Ga $L_3M_{23}M_{45}$, Ga $L_2M_{23}M_{45}$, Ga $L_3M_{45}M_{45}$, N $1s$, Ga $L_2M_{45}M_{45}$, C $1s$, Ga $3s$, Ga $3p$, Al $2p$, Ga $3d$ und VB. Die p - und d -Linien spalten aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung jeweils in zwei Subkomponenten auf, wobei die Aufspaltung im Ga $3d$ nicht aufgelöst werden kann. Der Abstand der Subkomponenten im $2p$ -Signal beträgt $(26,88 \pm 0,01)$ eV und im $3p$ -Signal $(3,55 \pm 0,03)$ eV. Die Formen der Ga $2p$ - und Ga $3p$ -Linien sind denen der Cu $2p$ - und Cu $3p$ -Linien ähnlich. Die Bindungsenergien der (Al,Ga)N-Linien sind jeweils größer als die entsprechenden Linien des Cu $_2$ O. Das Auftauchen der Sauerstoff-Linien ist zum Einen durch die Kohlenstoffverunreinigung an der Oberfläche und zum Anderen auf die natürliche Oxidschicht, die sich bei Galliumnitrid ausbildet, zurückzuführen [Gar06]. In den folgenden Detailspektren wird eine Ga-O-Komponente auch in den Ga-Linien zu sehen sein. Eine nähere Betrachtung der natürlichen Oxidschicht findet zudem in Abschnitt 4.4 statt.

Beschrieben werden zunächst die Detailaufnahmen der prominenten Linien des (Al,Ga)N-

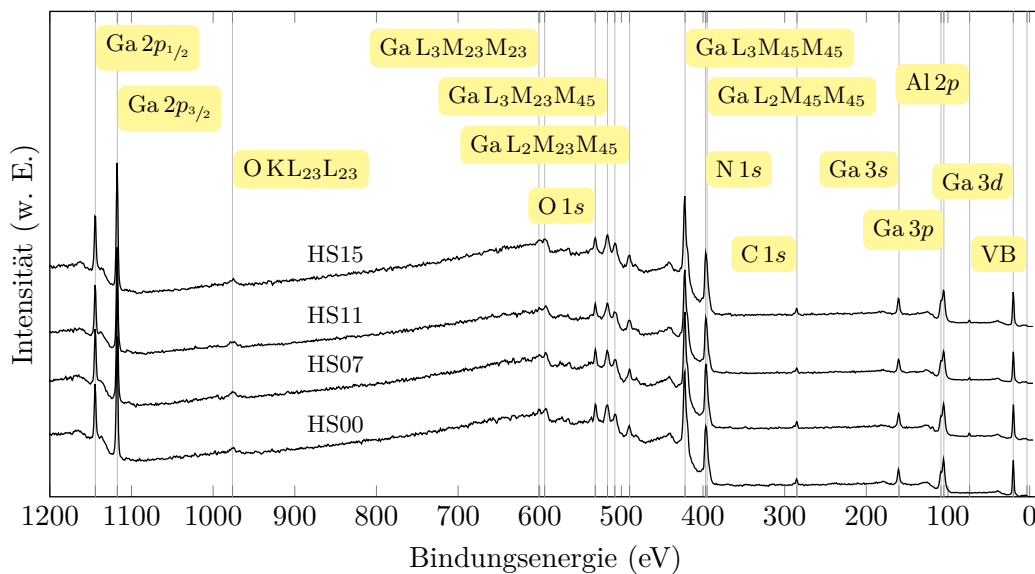


Abbildung 4.8: Übersichtsspektren der Ga-Ref01-HSx-Proben.

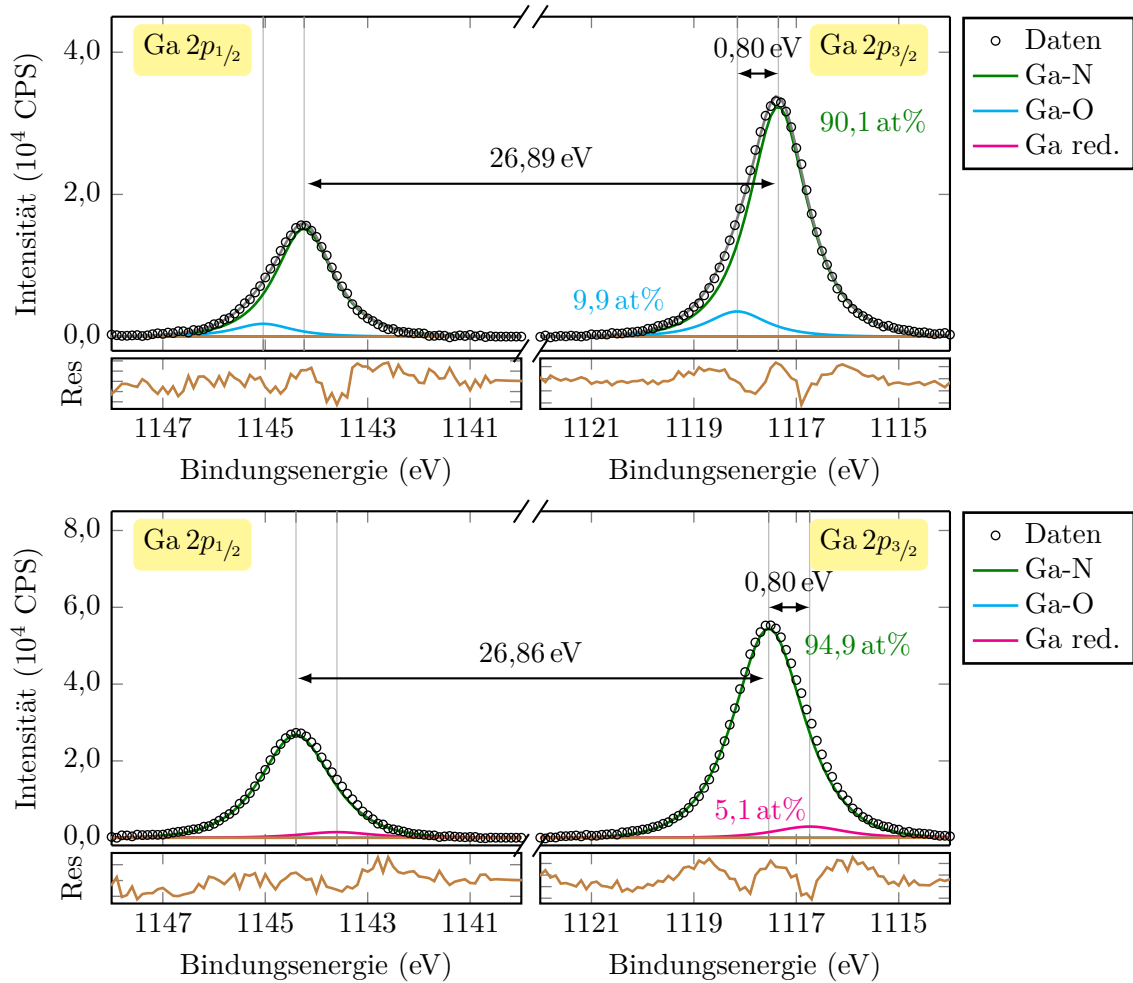


Abbildung 4.9: Detailspektren Ga 2p von Ga-Ref01-HS07 (oben) und Ga-HS07@64 nm (unten)

Spektrums. Dies geschieht, wie auch für Kupferoxid, beispielhaft anhand der Spektren der Probe HS07. Wie bereits zuvor erwähnt, wurden zusätzlich zu den Referenzspektren der Oberflächen auch die letzten beiden Spektren im Tiefenprofil als Referenzen für die geätzten (Al,Ga)N-Schichten verwendet und mit Ga-HSx bezeichnet. Um die Veränderung der Signale durch das in situ Ätzen zu visualisieren, wurden für die folgende Betrachtung jeweils das Spektrum der Ga-Ref01-HS07 und das letzte Spektrum des Tiefenprofils der Heterostruktur HS07 in der Tiefe von 64 nm (Ga-HS07@64 nm) miteinander verglichen. Ein Vergleich der Valenzband-Diskontinuitäten für die oxidierten und geätzten (Al,Ga)N-Referenzen wird in Abschnitt 4.4 behandelt.

Als erstes Detailspektrum sind die Ga 2p-Linien in Abb. 4.9 zu sehen. Die Anpassung der Ga 2p-Signale wurde mit drei Komponenten durchgeführt. Die Hauptkomponente (grün) wird der Ga-N Verbindung zugeordnet. Sie ist die eindeutige Komponente des Aluminium-Galliumnitrids und wird im Folgenden mit Ga-N bezeichnet. In der oberen Grafik von

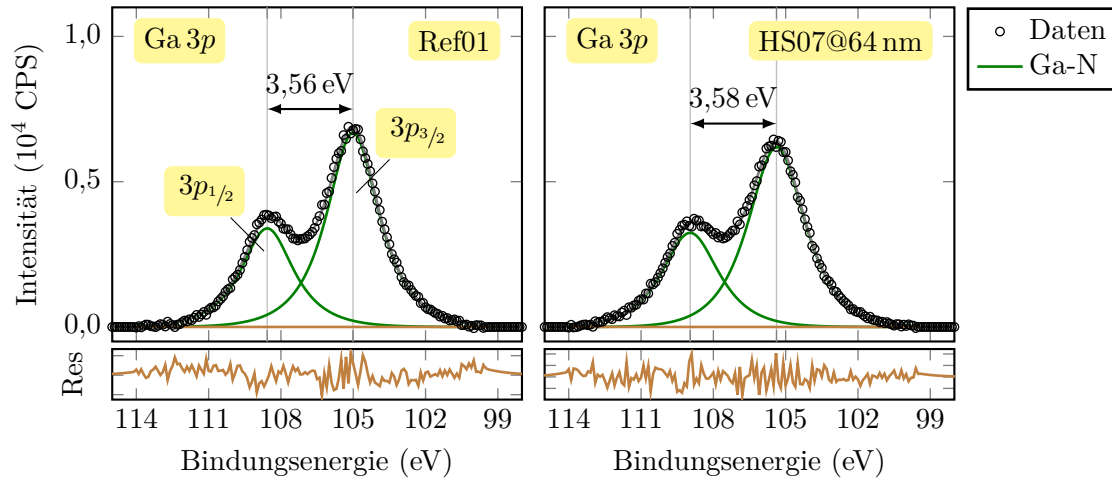


Abbildung 4.10: Detailspektren Ga 3p von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)

Abb. 4.9 ist eine zweite Komponente zu sehen, die einer chemischen Verschiebung durch eine Ga-O Verbindung entspricht (cyan). Der Abstand wurde während des Anpassungsvorgangs auf $+0,80$ eV relativ zur Ga-N Kurve festgesetzt. Ermittelt wurde diese Energiedifferenz durch Vergleich der oxidierten und der geätzten Oberflächen. In den 2p-Linien von Ga-Ref01-HS07 entspricht der Anteil des Oxids jeweils ca. 10 at%. Ebenso wurde eine weitere Komponente durch das Vergleichen der Spektren ermittelt (vgl. Abb. 4.9 unten). Sie ist um $-0,80$ eV relativ zur Hauptkomponente verschoben. Eine chemische Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie entspricht einer Reduktion. Daher wird dieser Anteil als Ga red. bezeichnet (magenta). Im oberen Spektrum ist dieser Anteil nicht zu finden. Im geätzten $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Spektrum liegt die umgekehrte Situation vor. Dort ist kein Oxid-Anteil mehr zu sehen und es taucht die Komponente Ga red. auf. Der Anteil von Ga red. entspricht hier ca. 5 at% des Signals. In allen untersuchten Oberflächen-Referenzspektren verschwindet der Oxid-Anteil nach kurzer Ätzzzeit. Die Kurven im oberen Spektrum von Abb. 4.9 wurden mit GL(85)- und die im unteren Spektrum mit GL(75)-Linienformen angenähert. Zur Untergrundkorrektur wurde die Shirley-Funktion verwendet. Für die $2p_{1/2}$ - bzw. $2p_{3/2}$ -Linien wurde für die Ga-Refy-HS07 eine Linienbreite von 1,32 eV bzw. 1,34 eV und für die Ga-HS07@64 nm von jeweils 1,60 eV ermittelt. Während der Anpassung wurde jeweils das Verhältnis der Linienbreiten zwischen den Komponenten auf 1:1 festgesetzt.

In Abb. 4.10 sind die Ga 3p-Linien der (Al,Ga)N-Schichten zu sehen, wobei links das Spektrum der ungeätzten Oberfläche und rechts das Spektrum der geätzten Schicht dargestellt sind. Wie für die 3p-Linien des Kupferoxids liefert auch eine Entmischung in weitere Subkomponenten (wie z. B. Ga-O oder Ga red.) für die 3p-Linien des (Al,Ga)N keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse. Daher wurden die 3p-Signale des (Al,Ga)N mit zwei Kurven aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung angepasst. Die Position des Signals wird Ga-N zugeordnet. Zur Anpassung der Kurven wurde die Halbwertsbreite der $2p_{1/2}$ -Komponente im Verhältnis 1:1 zur $2p_{3/2}$ -Komponente festgelegt. Letztere wurde nicht beschränkt. Ansonsten wurden keine weiteren Beschränkungen vorgenommen. Ga-Ref01-HS07 wurde

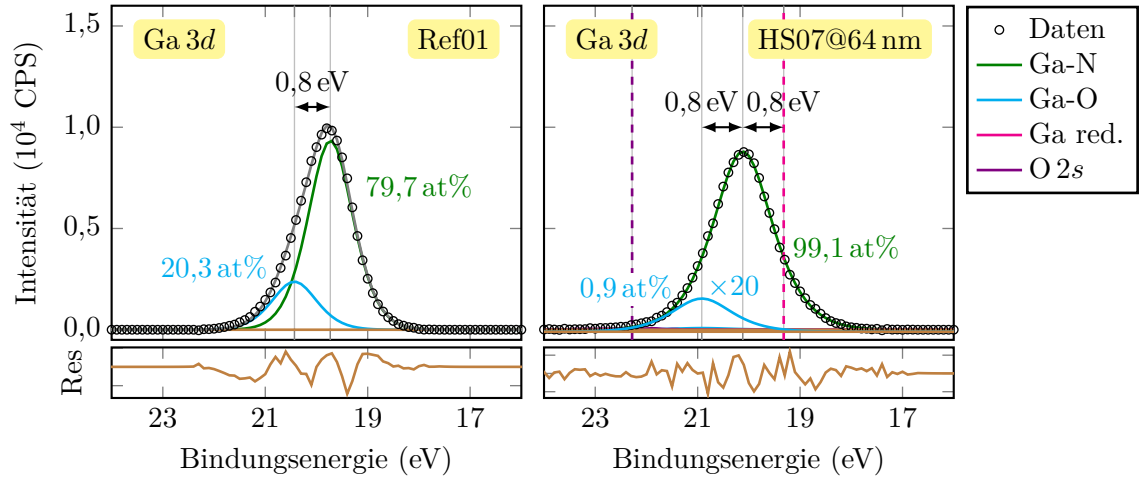


Abbildung 4.11: Detailspektren Ga 3d von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)

mit einer GL(85)- (FWHM = 2,55 eV) und Ga-HS07@64 nm mit einer GL(78)-Kurve (FWHM = 2,75 eV) angenähert.

Abb. 4.11 zeigt das Ga 3d-Signal. Im Ga-Ref01-HS07-Spektrum (Abb. 4.11 links) sind zwei Komponenten zu erkennen. Die Hauptkomponente, ist wie im 2p-Signal, (Al,Ga)N zuzuordnen und wird wieder mit Ga-N bezeichnet. Um +0,8 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben ist wieder die Komponente einer Ga-O Verbindung zu sehen. Die chemische Verschiebung der Nebenkompenten für die 3d-Signale wurde ebenfalls aus dem Vergleich ungeätzter und geätzter Proben ermittelt. Für die beiden Komponenten ergeben sich relative Konzentrationen von 20,3 at% für Ga-O und 79,7 at% für Ga-N, was sich im Vergleich zu der Verteilung im 2p-Signal unterscheidet. Diese quantitativen Unterschiede in der Komponentenverteilung zwischen den Ga-Linien sind teilweise auf die mittlere freie Weglänge der Elektronen und der damit einhergehenden Ausdringtiefe (siehe Abschnitt 2.2.2) zurückzuführen. Die Elektronen der 3d-Level haben eine doppelt so große mittlere freie Weglänge (3,68 nm) wie die Elektronen der 2p-Level (1,85 nm). Daher ist der Einfluss der obersten Atomlagen auf die 2p-Linie stärker als auf die 3d-Linie. Durch die Bedeckungsschicht aus Kohlenstoff und dem natürlichen Oxid ist die Intensität des oberflächensensitiveren Ga 2p-Levels deutlich niedriger als die des Ga 3d-Levels. Eine detailliertere Betrachtung dazu ist in Abschnitt 4.4 zu finden. Auch die Unsicherheit bei der Entmischung der Signale, wie z. B. der der Untergrundkorrektur, tragen einen Teil zu den quantitativen Unterschieden bei. Im Ga-HS07@64 nm-Spektrum sind die Positionen der vier Komponenten, die bei der Anpassung des 3d-Signals verwendet wurden, farblich markiert. In dem gezeigten Spektrum sind jedoch nur zwei dieser Komponenten zu sehen: Der dominante Ga-N-Anteil mit 99,1 at% und der Ga-O-Anteil, der mit 0,9 at% innerhalb der bestimmten Unsicherheit liegt, die hier ebenfalls 0,9 at% beträgt. Das Ga-O-Komponente wurde in Abb. 4.11 (rechts) 20-fach vergrößert dargestellt, da sie sonst vom Untergrund nicht zu unterscheiden ist. Die beiden anderen Komponenten wurden nur im Grenzbereich der Heterostruktur bzw. im Kupferoxid detektiert (vgl. Abschnitt 4.3: Abb. 4.17 und 4.18).

Dabei handelt es sich zum Einen um den Ga red.-Anteil, welcher hier, im Gegensatz zum 2p-Signal, nicht mehr in dem Ga-HS07@64 nm-Spektrum auftritt und zum anderen um den O 2s-Anteil, der im Laufe des Grenzübergangs abfällt und somit ebenfalls nicht in diesem Spektrum zu sehen ist. Die O 2s-Linie wurde mit einer selbsterstellten Linienform aus den Kupferoxid-Spektren angepasst. Das O 2s-Signal hat eine flache asymmetrische Form mit sehr schwacher Intensität. Es überlagert das Ga 3d-Signal im Bereich von 22 bis 23 eV. In diesem Bereich des Tiefenprofils ist ebenfalls kein O 1s-Signal vorhanden (siehe Abb. 4.15).

Weiterhin wurde beobachtet, dass das nicht untergrundkorrigierte Ga 3d-Signal (hier nicht dargestellt) eine höhere Intensität des Untergrunds auf der Seite niedrigerer Bindungsenergie aufweist. Dies ist untypisch, da der Untergrund von hohen zu niedrigen Bindungsenergien exponentiell abfällt. Das 3d-Signal befindet sich allerdings in den Ausläufern der Valenzbandregion. Weiterhin ist im Bereich von 16 bis 18 eV die Position der Linie N 2s dokumentiert [Bri83]. Valenzband und N 2s haben somit Einfluss auf den Untergrund in diesem Bereich. Es ist keine separate Struktur für die N 2s-Linie zu erkennen, so dass eine Anpassung dieser Komponente nicht möglich ist. Aufgrund dieser Einflüsse und der Anzahl der Komponenten ist die Entmischung des 3d-Signals sehr komplex. Bei der Analyse des Signals wurden daher zunächst Anpassungen mit unterschiedlichen Linienformen und Untergrundfunktionen verglichen. Für die Annäherung des Untergrunds lieferte eine lineare Funktion die besten Ergebnisse. Die Anpassung des Signals mittels einer LF-Funktion ermöglichte eine gute Wiedergabe der asymmetrischen Form, welche sich aus der Überlagerung der Subkomponenten ergibt. Allerdings musste aufgrund der sich ständig ändernden Signalzusammensetzung im Grenzbereich der Heterostruktur die Form der LF-Funktion in jedem Schritt neu ermittelt werden. Des Weiteren konnte bei der Verwendung einer LF-Funktion für alle drei Ga-Komponenten nicht mehr zwischen diesen unterschieden werden. Weitere Alternativen für die Anpassung waren zum einen die Verwendung einer aus den Ga-Repy-HSx-Spektren selbst erstellten Linienform und einer zusätzlichen GL-Kurve und zum anderen die Verwendung von drei GL-Kurven. Die erste Alternative bietet den Vorteil, dass zwischen Ga-Repy- und der Ga red.-Komponente unterschieden werden kann, wodurch die Ga red.-Komponente stärker zur Geltung kommt als bei der Verwendung von drei GL-Kurven. Einen Nachteil stellt jedoch das feste Ga-N/Ga-O-Verhältnis dar, welches von den Ga-Repy-HSx-Spektren vorgegeben wird. Denn bei der Anpassung mit den drei GL-Kurven wurde im Grenzbereich der Heterostruktur ein davon abweichendes Ga-N/Ga-O-Verhältnis ermittelt. Hinzu kommt, dass diese Anpassung mit dem fest definierten Nitrid/Oxid-Verhältnis im reinen (Al,Ga)N-Bereich aufgrund des dort fehlenden Oxid-Anteils zu einer fehlerhaften Anpassung führt. Daher wurde schließlich die Variante zur Anpassung des Signals mittels dreier GL-Funktionen gewählt, auch wenn bei dieser Variante die Ga red.-Komponente nicht so stark ausgeprägt auftritt. Im Ga 2p- (siehe Abb. 4.9 unten) und im Ga L₃M₄₅M₄₅-Signal (vgl. Abb. 4.13 rechts) ist die Ga red.-Komponente deutlicher zu sehen. Beim Positionsvergleich der Hauptkomponente Ga-N der 3d-Linie, die zur Berechnung der Valenzband-Diskontinuität verwendet wird, wurde für die drei Anpassungsvarianten im Mittel ein Unterschied von 0,01 eV berechnet. Dies bedeutet, dass die Wahl zwischen den drei Anpassungsmodellen in diesem Fall faktisch keine Auswirkung auf das Ergebnis der VBO-Berechnung hat. Zur Anpassung der Referenzprobe (Abb. 4.11 links) wurden GL(50)-Linienformen verwendet. Die Halbwertsbreite beträgt

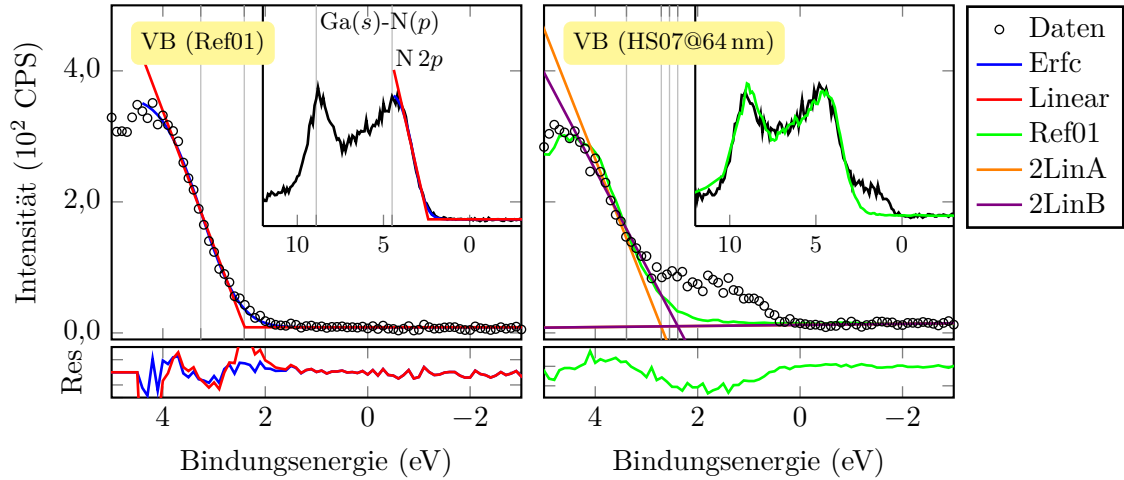


Abbildung 4.12: Detailspektren der Valenzbandkante von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts). In den eingesetzten Fenstern ist jeweils das Valenzband von $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ zu sehen.

1,03 eV. Für die Ga-Komponenten des Ga-HS07@64 nm-Spektrums (Abb. 4.11 rechts) wurden GL(65)-Kurven benutzt und die Halbwertsbreite beträgt 1,37 eV. Die Linienbreiten der Ga-Komponenten wurden zueinander im Verhältnis 1:1 beschränkt. Abb. 4.12 zeigt den Vergleich des Valenzbands (eingesetzte Fenster) und der Valenzbandkante des Referenzspektrums (links) und des Ga-HS07@64 nm-Spektrums (rechts). Das Maximum bei 8,9 eV wird auf die Hybridisierung von Ga(s)- und N(p)-Orbitalen zurückgeführt. Die N 2p-Level werden dem Maximum bei 4,5 eV zugeordnet, aufgrund dessen das Valenzband von GaN als p-artig betrachtet wird [Hun93; Ma96]. In der linken Grafik von Abb. 4.12 wurde die Valenzbandkante, wie im Falle von Kupferoxid (Abb. 4.4), mit einer komplementären Fehlerfunktion Erfc (blau) angepasst. Aus den Parametern der Funktion wurde die Mitte der Flanke $E_{\text{Erfc}} = 3,26$ eV und das Valenzbandmaximum $\text{VBM} = 2,41$ eV bestimmt. Die Standardabweichung beträgt $\pm 0,03$ eV. Zur Bestimmung der Streuung wurde die Anpassung in 10 bis 20 unterschiedlichen Bereichen der Flanke durchgeführt. Dazu wurden die Grenzen schrittweise verschoben. Die Linienbreite beträgt 1,42 eV. In der rechten Abbildung ist eine Schulterstruktur im unteren Bereich der Valenzbandkante des $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ zu erkennen. Diese ist in jedem Spektrum der in situ geätzten (Al,Ga)N Oberfläche zu sehen, was auch von HUNT et al. [Hun93] und MA et al. [Ma96] beobachtet werden konnte. Diese Schulter wird Ga-abgeleiteten Zuständen zugesprochen und resultiert aus dem präferentiellen Ätzen an der Oberfläche durch den Ionen-Beschuss. Dies bedeutet, dass der Stickstoff der (Al,Ga)N-Verbindung bevorzugt abgetragen wird. Durch Temperversuche konnte gezeigt werden, dass dieser Schaden bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C wieder ausgeheilt werden kann. Die Schulterstruktur im Valenzband war nach dem Tempervorgang nicht mehr zu sehen. Weiterhin wurde eine erhöhte Konzentration von Sauerstoff und Kohlenstoff festgestellt. Die Schulterstruktur im Valenzband ist daher, wie die Ga red.-Komponente in den Ga-Signalen, auf eine Reduktion der obersten Atomlagen zurückzuführen. Um den Grenzübergang der Heterostruktur nicht zu verändern und die Dauer des Experiments

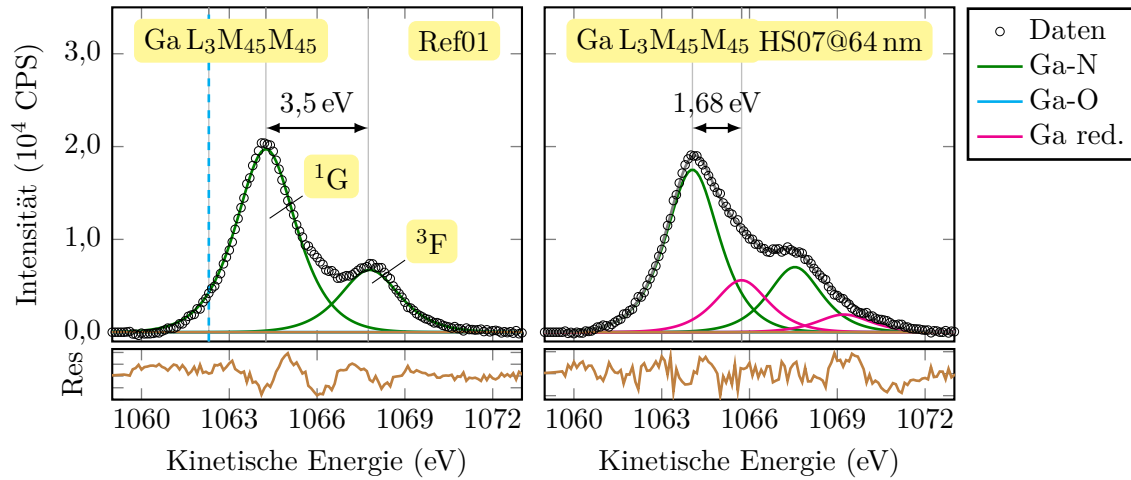


Abbildung 4.13: Detailspektren Ga L₃M₄₅M₄₅ von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)

in einem angemessenen Rahmen zu halten, wurde jedoch auf ein Tempern zwischen den Ätzschritten während der Erstellung der Tiefenprofile verzichtet.

Aufgrund der Schulterstruktur ist eine Anpassung der Valenzbandkante mit einer komplementären Fehlerfunktion nicht direkt durchführbar. Nach der Anpassung liegt der horizontale Versatz der Funktion zwischen dem Maximum der Schulterstruktur und dem horizontalen Untergrund. Auch die Flanke selbst wird nicht korrekt angepasst. Daher wurden zwei andere Varianten zur Bestimmung des VBMs verglichen. Die erste Variante beruht auf der Anpassung mittels zweier linearer Funktionen. Diese Vorgehensweise ist allgemein üblich, liefert jedoch Werte mit großer Unsicherheit (vgl. Abschnitt 3.3). Dazu wurden Anpassungen in unterschiedlichen Grenzbereichen durchgeführt und ein Durchschnittswert von $\text{VBM}_{2\text{Lin}} = (2,53 \pm 0,13) \text{ eV}$ ermittelt. In Abb. 4.12 (rechts) sind die beiden Extremwerte dieser Anpassung dargestellt (orange und violett). Für die Extrema ergeben sich $\text{VBM}_{2\text{LinA}} = (2,71 \pm 0,35) \text{ eV}$ und $\text{VBM}_{2\text{LinB}} = (2,39 \pm 0,27) \text{ eV}$.

Für die zweite Variante der Anpassung wurde eine Linienform aus dem Spektrum von Ga-Ref01-HS07 erstellt, welche als Anpassungsfunktion verwendet wurde (in Abb. 4.12 rechts grün dargestellt). Anschließend ist es wiederum möglich, die Werte der Kantenmitte und des VBM mit einer komplementären Fehlerfunktion zu bestimmen. Damit ergeben sich die Werte $E_{\text{Erfc}} = 3,39 \text{ eV}$ und $\text{VBM} = 2,55 \text{ eV}$ mit einer Unsicherheit von jeweils $\pm 0,03 \text{ eV}$. Hierbei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Anpassung mittels der Referenz-Linienform selbst auch eine Unsicherheit der Position mit sich bringt, welche nicht direkt bestimmt werden kann. Abb. 4.13 zeigt den Augerelektronenübergang Ga L₃M₄₅M₄₅. Hier ist die Intensität gegen die kinetische Energie und nicht die Bindungsenergie aufgetragen. Wie in Abb. 4.13 (links) zu sehen ist, ist die Form der Ga L₃M₄₅M₄₅-Linie maßgeblich durch den ¹G- und ³F-Zustand bestimmt. Diese wurden mit einem festen Intensitätsverhältnis von 3:1 und einem Abstand von 3,5 eV angepasst. Die Startparameter der Anpassung wurden anhand der berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten und Positionen von ANTONIDES et al. [Ant77] eingestellt. Aus dem Vergleich der Spektren und der stückweisen Erweiterung

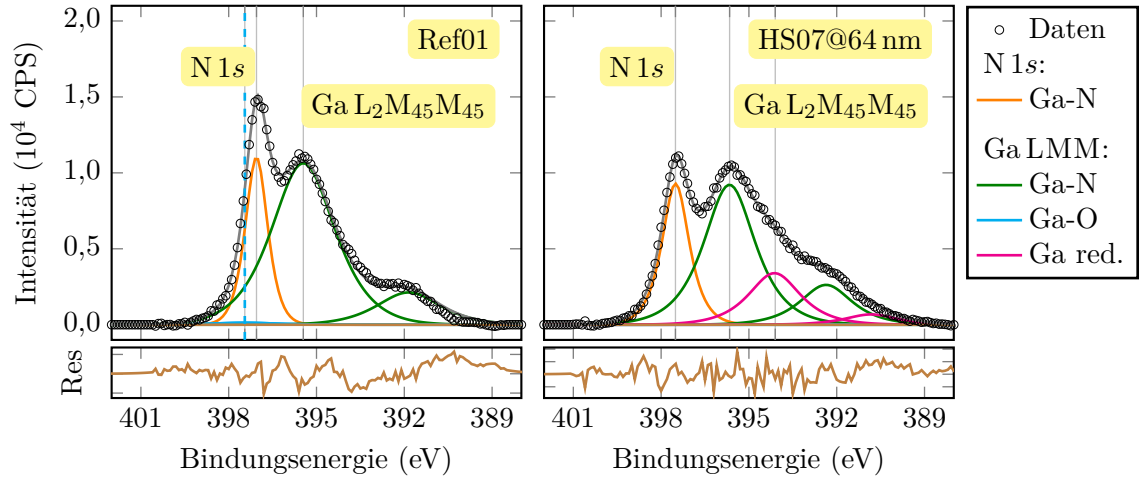


Abbildung 4.14: Detailspektren N 1s und Ga L₂M₄₅M₄₅ von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)

der Beschränkungen wurden die oben genannten Parameter ermittelt. Als Linienform wurde GL(67) für Ga-Ref01-H07 und GL(70) für Ga-HS07@64 nm bestimmt. Der Untergrund wurde mit einer linearen Funktion angepasst. Weitere mögliche finale Zustände wurden aufgrund ihrer schwachen Ausprägung nicht in das Anpassungsmodell integriert. Zur Entmischung der Augerelektronenlinie wurden die zusätzlichen Komponenten von Ga-O und Ga red. hinzugefügt. In Abb. 4.13 ist sowohl im Ref01-Spektrum als auch im Ga-HS07@64 nm-Spektrum kein Ga-O Anteil zu sehen. Im Grenzbereich der Heterostruktur taucht diese Komponente jedoch auf (vgl. Abb. 4.21). Die Position der Ga-O Komponente wurde mit einem Abstand von 2 eV relativ zur Ga-N-Komponente angesetzt. Dieser Abstand wurde anhand der dokumentierten Positionen für Ga₂O₃ und GaN der NIST-Datenbank bestimmt [Nau12]. Während der Anpassung wurde diese Energiedifferenz auf einen Mindestabstand von 1,5 eV beschränkt. Die Position der Ga-N(¹G)-Komponente wurde im Bereich von $\pm 0,2$ eV um den berechneten Mittelwert aus der Datenbank $E_{\text{Kin}} = (1064,37 \pm 0,21)$ eV eingeschränkt und bei Bedarf stückweise erweitert. Die Position der Ga red.-Komponente wurde während der Anpassung auf den Bereich 1065,0 bis 1065,9 eV beschränkt. Dieser ergab sich aus dem Vergleich der Spektren. In Abb. 4.14 ist zu sehen, dass die N 1s-Linie von der Ga L₂M₄₅M₄₅-Linie überlagert wird. Letztere weist eine ähnliche Form wie die zuvor besprochene Linie Ga L₃M₄₅M₄₅ auf. Zunächst wurde daher eine Linienform von Ga L₃M₄₅M₄₅ erstellt und als Anpassungsfunktion verwendet. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass das Intensitätsverhältnis des ¹G- zu ³F-Zustands der Ga L₂M₄₅M₄₅- nicht mit dem der Ga L₃M₄₅M₄₅-Linie übereinstimmt. Daher wurde das Ga L₂M₄₅M₄₅-Signal ebenfalls mit GL-Funktionen angepasst. Es wurde ein Verhältnis von 5:1 und ein Abstand von 3,6 eV zwischen den finalen Zuständen ¹G und ³F ermittelt und für die Anpassung im Grenzbereich festgelegt. Wie bereits im Falle der Ga L₃M₄₅M₄₅-Linie sind auch hier die drei Komponenten Ga-O, Ga-N und Ga red. zu finden, wobei die Ga-O-Komponente nur im Grenzbereich auftritt. In Abb. 4.14 wurde aufgrund der Betrachtung der N 1s-Linie die Bin-

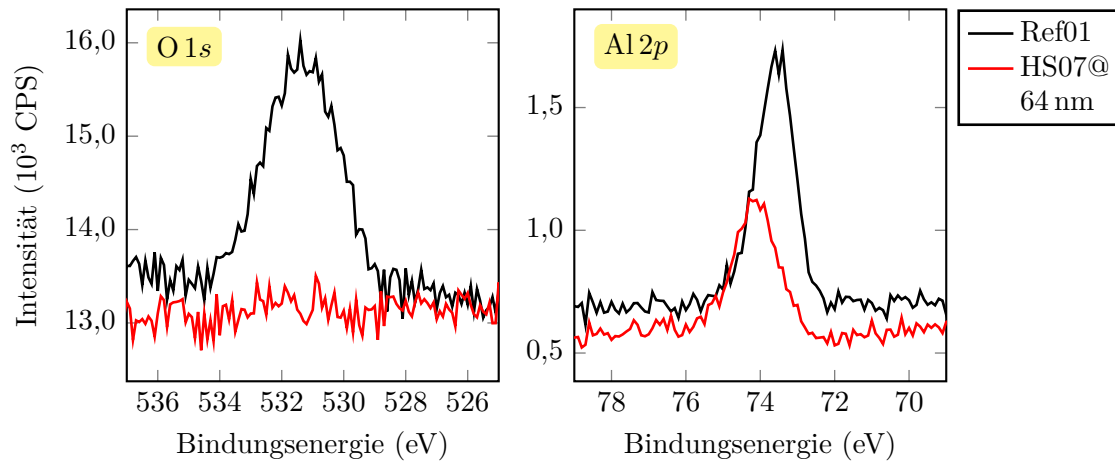


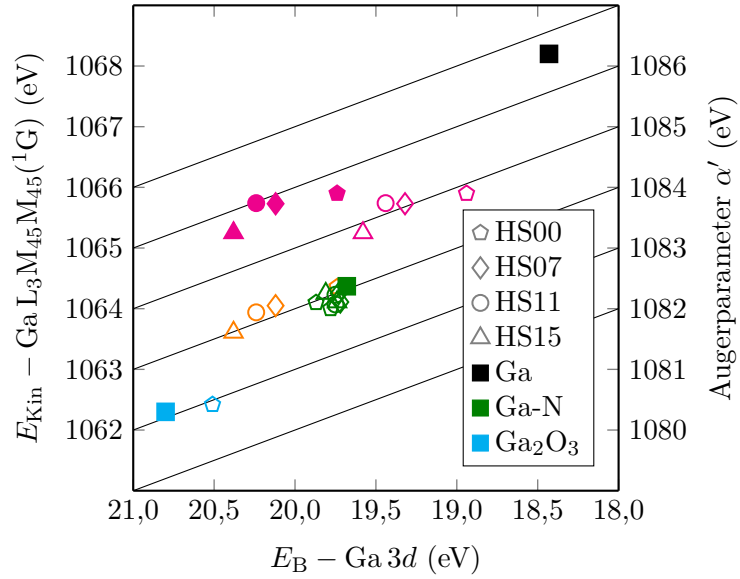
Abbildung 4.15: Detailspektren O 1s (links) und Al 2p (rechts) von Ga-Ref01-HS07 (schwarz) und Ga-HS07@64 nm (rot)

bindungsenergie auf der Abszisse aufgetragen. Als Linienform wurde GL(67) für Ga-Ref01-H07 und GL(78) für Ga-HS07@64 nm benutzt. Die Halbwertsbreite der N 1s-Komponente wurde nach unten auf 0,9 eV beschränkt, da diese während der Optimierung teilweise gegen Null lief. Die Augerelektronenlinie beeinflusst die Anpassung aufgrund der größeren Linienbreite und Fläche, so dass die ermittelten Parameter der N 1s-Linie als unsicherer im Vergleich zu denen der prominenten Ga-Linien einzustufen sind. Für die Betrachtung der relativen Konzentration der (Al,Ga)N-Schichten sei dies in Erinnerung zu behalten. Die N 1s-Linie wurde aus diesem Grund nicht zur Bestimmung der Valenzband-Diskontinuität verwendet.

Abb. 4.15 (links) zeigt die beiden Spektren Ga-Ref01-HS07 und Ga-HS07@64 nm der O 1s-Linie. Die Spektren werden ohne Untergrundkorrektur gezeigt. Im Referenzspektrum setzt sich das O 1s-Signal anteilig aus der Ga-O-Verbindung des natürlichen Oxids und aus (H)C-O-Verbindungen durch adsorbierten Kohlenstoff zusammen. Ätzexperimente mit C60⁺ Teilchen haben gezeigt, dass nach dem Verschwinden des Kohlenstoffs noch ein Teil des O 1s-Signals übrig bleibt, welcher der Ga-O-Verbindung zugeordnet werden kann. Näheres dazu kann in Abschnitt 4.4 nachgelesen werden. Die Positionen der (H)C-O- und der Ga-O-Komponenten im O 1s sind in etwa gleich und beide sind um ca. +1 bis +2 eV relativ zur Kupferoxid-Komponente (hier nicht vorhanden) verschoben. Im Ga-HS07@64 nm-Spektrum ist kein O 1s-Signal zu sehen.

In Abb. 4.15 (rechts) sind die Spektren der Al 2p-Linie dargestellt. Sie wird im Bereich des Grenzübergangs der Heterostruktur vom Cu 3p-Signal, welches sich über den Bereich von $E_B = 69 - 83$ eV erstreckt, komplett überlagert. Daher wurde eine Linienform aus der Al 2p-Linie erstellt, die zur Anpassung im Cu 3p-Signal verwendet wurde. In Abb. 4.15 (rechts) ist zu sehen, dass die Position von Al 2p des Ga-HS07@64 nm-Spektrums zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Eine Verschiebung in die gleiche Richtung ist für alle Signale dieses Spektrums zu beobachten. Diese Verschiebung ist weitestgehend aufladungsbedingt. Die Spektren der Heterostrukturen HS07-HS15 wurden jeweils anhand des Oberflächenspektrums auf $E_B = 284,8$ eV der C 1s-Linien referenziert. Da alle Messungen bei konstanter

Abbildung 4.16: Zeigt den Wagnerplot für die ungeätzten (grün und blau) und geätzten (magenta und orange) (Al,Ga)N-Spektren. Die gefüllten Quadrate sind die berechneten Mittelwerte aus der NIST-Datenbank für Ga-N, Ga und Ga₂O₃ [Nau12].



Neutralisation durchgeführt wurden, sind die aufladungsbedingten Positionsverschiebungen der Core-Level im Tiefenprofil als direkte Verschiebung des Valenzbandmaximums zum Fermi-Level und damit als Bandverbiegung zu interpretieren. Nur für Probe HS00 war dies nicht möglich, da das Tiefenprofil der Detailspektren direkt an das Suchprofil angeknüpft wurde (vgl. Abschnitt 3.2) und somit keine Referenzierung auf das C 1s-Signal und damit indirekt zum Fermi-Level möglich war. Die Aufladungskorrektur wurde anhand der Kupferniveaus durchgeführt. Daher unterscheiden sich die Absolutpositionen der Core-Level und des VBMs im Tiefenprofil HS00 von denen der Proben HS07 - HS15 (vgl. Tabelle 4.3). Im Vergleich der Energiedifferenzen von HS00 mit HS07-HS15 wird direkt klar, dass es sich um keine chemische Verschiebung bei HS00 handelt. Es wurden jedoch chemische Verschiebungen aufgrund des Ätzens festgestellt, die nicht auf Aufladungseffekte zurückgeführt werden können, was sich in den Unterschieden der Energiedifferenzen zwischen den ungeätzten und geätzten (Al,Ga)N-Spektren widerspiegelt (vgl. Tabelle 4.2 und 4.3). Der Vergleich der $\Delta E_{\text{VBM,Ga } 2p}$ und $\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3d}$ zeigt, dass die $2p$ -Werte der ungeätzten und geätzten (Al,Ga)N-Schichten etwa gleich groß sind, während sich die $3d$ -Werte um 0,20 bis 0,25 eV unterscheiden. Diese Unterschiede liegen nicht im Bereich der Messunsicherheit von ca. 0,1 eV und sind auf das natürliche Oxid bzw. auf eine Beschädigung der Oberfläche durch das Ätzen zurückzuführen. In Abschnitt 4.4 werden die Unterschiede zwischen den ungeätzten und geätzten Referenzproben von (Al,Ga)N analysiert und die daraus resultierenden Änderungen der in Abschnitt 4.3 bestimmten Valenzband-Diskontinuitäten berechnet. Eine Diskussion zu der Veränderung der Oberfläche durch das Ätzen findet sich in Abschnitt 4.5.

Abb. 4.16 zeigt den Wagnerplot für die ungeätzten (grün und blau) und die geätzten (magenta und orange) (Al,Ga)N-Spektren. Die gefüllten Quadrate sind die berechneten Mittelwerte aus der NIST-Datenbank für Ga-N, Ga und Ga₂O₃ [Nau12]. Es ist zu sehen, dass die Augerparameter der ungeätzten (grün) sowie der geätzten (orange) (Al,Ga)N-Spektren jeweils auf der Höhe des Augerparameters für GaN liegen. Die Abweichungen der orangenen

Symbole entlang der Augerparameter-Linie entsprechen Aufladungsverschiebungen. In der Referenzprobe Ga-Ref02-HS00 taucht zusätzlich zur Hauptkomponente eine schwache Ga-O-Komponente auf (blaues offenes Fünfeck). Dies liegt in der Nähe des Augerparameters von Ga_2O_3 . Die magenta-farbenen Symbole entsprechen dem Augerparameter der Ga red.-Komponente, die nach dem Ätzen der (Al,Ga)N-Schichten auftaucht. Da es keinen dokumentierten Augerparameter für diese zusätzliche Linie im Augersignal gibt, wurde der Augerparameter einmal mit der Ga-N- (gefüllte Symbole) und einmal mit der Ga red.-Komponente (offene Symbole) des Ga 3d-Signals und jeweils der Ga red.-Komponente von $\text{Ga L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}(^1\text{G})$ berechnet. Es ist zu sehen, dass sich diese Augerparameter zu höheren und damit in Richtung der dokumentierten Werte für metallisches Gallium entwickeln.

Tabelle 4.2: Energiedifferenzen der ungeätzten (Al,Ga)N-Spektren (Ga-Refy-HSx) zum VBM sowie die Position des VBMs E_{VBM} . Alle Angaben sind in (eV).

	GaN	$\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$	$\text{Al}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$	Mittelwert
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 2\text{p}_{1/2}}$	$1141,90 \pm 0,10$	$1141,87 \pm 0,05$	$1141,87 \pm 0,07$	$1141,94 \pm 0,09$	$1141,90 \pm 0,07$
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 2\text{p}_{3/2}}$	$1115,01 \pm 0,10$	$1114,94 \pm 0,06$	$1114,99 \pm 0,06$	$1115,05 \pm 0,09$	$1115,01 \pm 0,07$
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3\text{p}_{1/2}}$	$106,20 \pm 0,08$	$106,20 \pm 0,05$	$106,20 \pm 0,05$	$106,25 \pm 0,09$	$106,21 \pm 0,06$
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3\text{p}_{3/2}}$	$102,67 \pm 0,08$	$102,63 \pm 0,04$	$102,65 \pm 0,04$	$102,69 \pm 0,07$	$102,66 \pm 0,05$
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3\text{d}}$	$17,340 \pm 0,005$	$17,34 \pm 0,02$	$17,30 \pm 0,01$	$17,382 \pm 0,001$	$17,34 \pm 0,03$
$\Delta E_{\text{VBM,N } 1\text{s}}$	$394,78 \pm 0,09$	$394,68 \pm 0,05$	$394,71 \pm 0,06$	$394,76 \pm 0,06$	$394,73 \pm 0,07$
E_{VBM}	$2,49 \pm 0,06$	$2,39 \pm 0,03$	$2,45 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,04$	$2,43 \pm 0,05$

Tabelle 4.3: Energiedifferenzen der geätzten (Al,Ga)N-Spektren (Ga-HSx) zum VBM sowie die Position des VBMs E_{VBM} . Alle Angaben sind in (eV).

*) Die Abweichungen der Absolutwerte von Probe HS00 sind auf die Aufladungskorrektur zurückzuführen. Für Probe HS00 war keine Referenzierung auf C 1s möglich, da das Tiefenprofil im Grenzbereich anfängt und kein Oberflächenspektrum enthält.

†) Weiterhin wurde HS00 zur Berechnung des Mittelwerts vernachlässigt.

	GaN	Al _{0,07} Ga _{0,93} N	Al _{0,11} Ga _{0,89} N	Al _{0,15} Ga _{0,85} N	Mittelwert
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 2p_{1/2}}$	1141,88 ± 0,01	1141,81 ± 0,06	1141,77 ± 0,03		1141,82 ± 0,06
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 2p_{3/2}}$	1115,02 ± 0,02	1114,94 ± 0,07	1114,91 ± 0,03	1115,09 ± 0,01	1114,99 ± 0,08
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3p_{1/2}}$	106,36 ± 0,01	106,36 ± 0,07	106,25 ± 0,05		106,30 ± 0,06
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3p_{3/2}}$	102,79 ± 0,01	102,78 ± 0,07	102,75 ± 0,04		102,77 ± 0,02
$\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3d}$	17,60 ± 0,01	17,53 ± 0,06	17,53 ± 0,02	17,620 ± 0,001	17,57 ± 0,05
$\Delta E_{\text{VBM,N } 1s}$	395,03 ± 0,02	394,92 ± 0,06	394,91 ± 0,02		394,95 ± 0,07
E_{VBM}	2,15 ± 0,01*	2,58 ± 0,04	2,74 ± 0,05	2,78 ± 0,01	2,70 ± 0,11†

4.3 Tiefenprofile und Band-Diskontinuitäten

In diesem Abschnitt werden anhand der Probe HS07 die Tiefenprofile der relativen Konzentrationen und Augerparameter sowie die Ergebnisse der Valenzband- (VBO) und der Leitungsband-Offsets (VBO) ausführlich vorgestellt. Anschließend werden die Endresultate der gesamten Serie präsentiert. Die Graphen der Teilergebnisse dazu sind in Anhang A zu finden. Alle verwendeten Spektren, RSFs und Messparameter sowie die Analysedaten, welche die Energiepositionen, Linienformen, Linienbreiten, Intensitäten sowie die berechneten Band-Offsets, Augerparameter und relativen Konzentrationen enthalten, sind im Datenarchiv des 1. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen hinterlegt.

4.3.1 Tiefenprofile der relativen Konzentrationen und Augerparameter

In Abb. 4.17 (links) ist der Verlauf der relativen Konzentrationen für das gesamte Tiefenprofil der Heterostruktur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ zu sehen. Für die Berechnung der relativen Konzentrationen wurden die Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 3d$, $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ verwendet. Die dargestellten Cu_2O - und Cu(II) -Komponenten stammen aus dem Kupfer-Signal ($\text{Cu } 2p_{3/2}$). Vom Sauerstoff-Signal sind die Komponenten für die Kupferoxide und für die Ga-O-Verbindung, hier als $\text{O } 1s(\text{Cu}_2\text{O})$ und $\text{O } 1s(\text{Ga-O})$ bezeichnet, zu sehen. Der Anteil der C-O-Verbindung, die jeweils an der Oberfläche zu sehen ist und bereits nach kurzer Ätzzeit verschwindet, wird nicht dargestellt. Das $\text{Ga } 3d$ -Signal liefert die Komponenten für Ga-N, Ga-O, Ga red. und $\text{O } 2s$, wobei letzteres im Ausläufer der Linien liegt. Da es keinen RSF für die $\text{O } 2s$ -Linie gibt, wurde der RSF von $\text{Ga } 3d$ verwendet, wodurch sich die Unsicherheit aufgrund der Überlagerung durch das $\text{O } 2s$ abschätzen lässt. Die relativen Konzentrationen des Stickstoffs und des Aluminiums wurden anhand der Signale $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ berechnet.

Vor dem Beginn des eigentlichen Tiefenprofils der Probe HS07 sind zusätzlich links in dem Profil die Werte der Cu_2O -Referenzen Cu-Refy-HS07 zum Vergleich eingezeichnet. Das Tiefenprofil von HS07 endet bei einer Tiefe von 64 nm. Die Spektren bei 54 und 64 nm entsprechen den geätzten $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Referenzen Ga-HS07. Die beiden letzten Werte auf der rechten Seite des Tiefenprofils sind Ga-Refy-HS07, die $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Referenzen der ungeätzten Oberfläche und wurden nachträglich zum Tiefenprofil hinzugefügt.

Der Verlauf des Tiefenprofils zeigt das homogene Verhalten der Kupferoxid-Signale bis zu einer Tiefe von 39 nm. An der Oberfläche ist der Sauerstoffanteil leicht erhöht. Dort ist ebenfalls ein kleiner Anteil der Cu(II) -Komponente zu sehen, was bis zur Grenzfläche hin nicht mehr der Fall ist. Der homogene Bereich zeigt das Verhältnis der Cu_2O -Stöchiometrie. Ab einer Tiefe von 39 nm nehmen die beiden Signale für Kupfer und Sauerstoff simultan ab, während die Signale für Ga-N, N und Al bis zu einer Tiefe von 48 nm ansteigen und bis zum Ende des Tiefenprofils bei 64 nm ebenfalls homogen verlaufen. Für die Referenzen Ga-Ref01-HS07 und Ga-Ref02-HS07 ist zusätzlich das Signal für Ga-O zu sehen (am Ende des Tiefenprofils). Das Verhältnis von Ga zu N ist im homogenen Bereich der Heterostruktur nicht exakt 1:1. Dies ist hauptsächlich auf die Unsicherheit der Signalintensität der $\text{N } 1s$ -Linie durch die Überlagerung der $\text{Ga } L_2M_{45}M_{45}(^1\text{G})$ -Linie zurückzuführen. Auch der Effekt des präferentiellen Ätzens ist nicht auszuschließen, was zu einer bevorzugten Abtragung des Stickstoffs führen kann. Für die Oberflächenspektren der $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Referenzen gleicht sich das Verhältnis von Ga und N an. Weiterhin ist dort ein leichter Anstieg der Al-Konzentration im Vergleich zum homogenen Bereich des Tiefenprofils zu erkennen. Aus

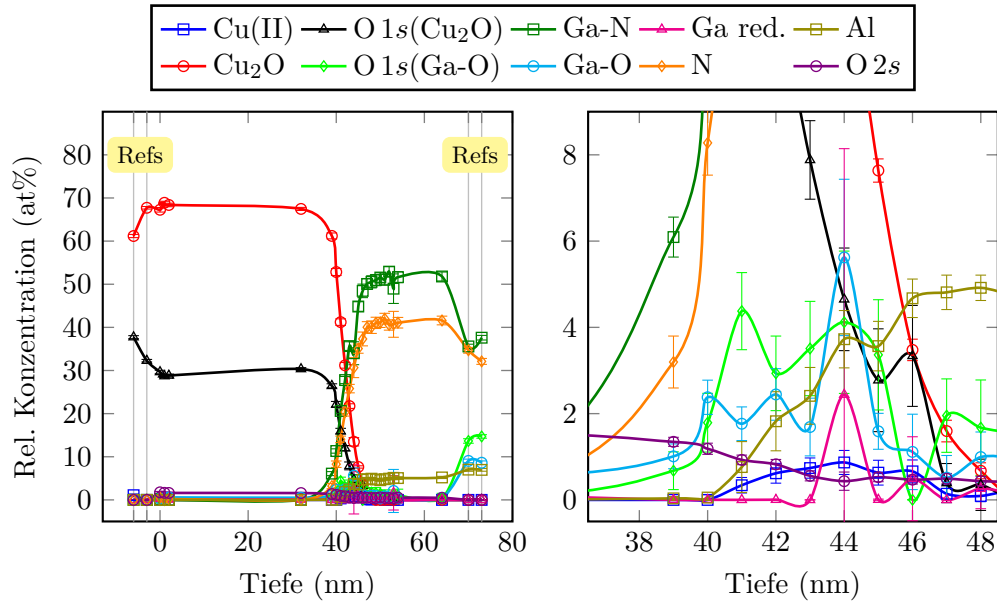


Abbildung 4.17: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS07 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu $2p_{3/2}$, O $1s$, Ga $3d$, N $1s$ und Al $2p$ berechnet.

der Regionen der Ga $3d$ - und Al $2p$ -Linien wurde der Aluminium-Anteil x für $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ bestimmt (hier nicht gezeigt). Für den homogenen Bereich des Tiefenprofils ergibt sich eine Al-Konzentration von $(8,5 \pm 0,3)$ at% und für die Oberflächenspektren von $(13,3 \pm 0,4)$ at%. Für die Proben HS11 und HS15 wurden anhand der homogenen Bereiche des Tiefenprofils für die Al-Konzentrationen $(10,5 \pm 0,4)$ at% und $(15,5 \pm 0,3)$ at% ermittelt. Für HS00 wurde, wie erwartet, kein Al-Signal detektiert.

Abb. 4.17 (rechts) zeigt einen Ausschnitt des Tiefenprofils im Bereich der Tiefe 38–48 nm bis zu einer relativen Konzentration von 9 at%. In diesem Bereich ist der Verlauf der Nebenkomponten für Ga-O, Ga red. und O $2s$ sowie für O $1s$ (Ga-O) und Cu(II) zu sehen. Aufgrund der schwachen Intensität dieser Komponenten ist die Standardabweichung, die anhand des Signal/Rauschverhältnisses und des Residuums ermittelt wird, i. Allg. größer als für die Hauptkomponenten Ga-N und Cu₂O. Für einige Signale, deren Intensitäten um 0 at% schwanken, war es nicht möglich, eine Standardabweichung zu berechnen. Dies war z. B. für die Werte der Ga red.-Komponente in einer Tiefe von 39 bis 42 nm der Fall. In Abb. 4.17 (rechts) ist zu sehen, dass mit Beginn des Grenzbereichs bei einer Tiefe von 39 nm die beiden Ga-O-Anteile (cyan und grün) auf ca. 2 at% bzw. 4 at% ansteigen, sich auf diesem Niveau bis zu einer Tiefe von 45 nm halten und mit dem Ende des Grenzbereichs wieder sinken. Im reinen $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Bereich ab 50 nm schwanken diese Werte um 0 at%. Weiterhin ist im Grenzbereich ab 41 nm der Anstieg der Cu(II)-Komponente (blau) zu beobachten. Diese Komponente fällt zum Ende des Grenzbereichs wieder auf 0 at% ab. Der Verlauf des O $2s$ -Signals (violett) ist in diesem Bereich ebenfalls zu erkennen. Die Intensität dieser Komponente nimmt stetig ab und verschwindet in der reinen $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Schicht.

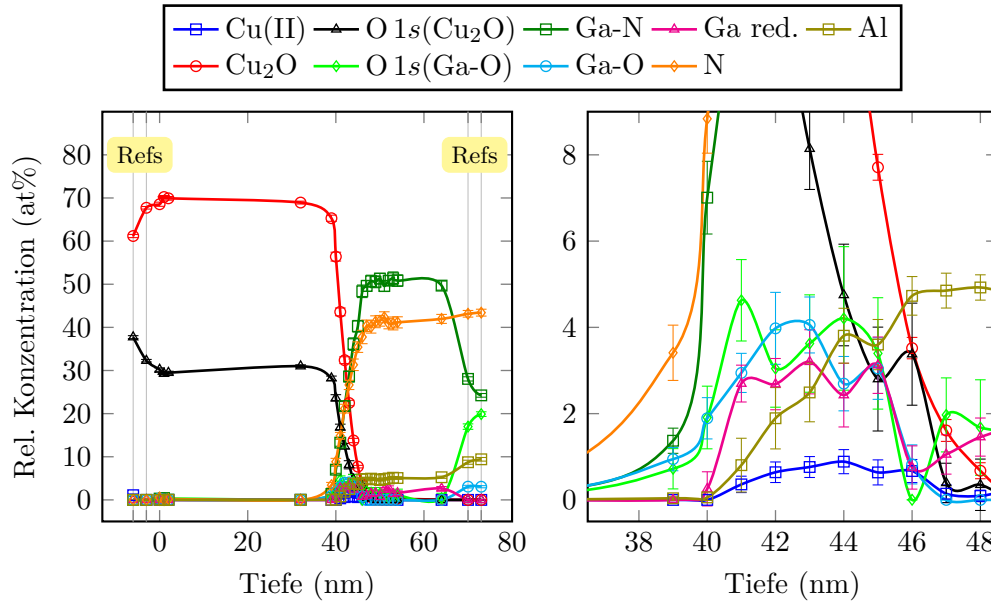


Abbildung 4.18: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS07 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ berechnet.

Die Ga red.-Komponente (magenta) des $\text{Ga } 3d$ -Signals ist, wie bereits in Abschnitt 4.2 erläutert, nicht so stark ausgeprägt. Ihre Werte schwanken im Bereich von 0 bis 2 at%. Diese Komponente ist im $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Signal stärker ausgeprägt, wie in Abb. 4.18 (rechts) zu sehen ist.

Abb. 4.18 zeigt auch Ergebnisse des gleichen Tiefenprofils wie Abb. 4.17, wobei in diesem Fall das $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Level zur Berechnung der relativen Konzentrationen verwendet wurde. Der Verlauf der Hauptsignale ist analog zu dem in Abb. 4.17. Ein wesentlicher Unterschied liegt in der Zusammensetzung der Anteile von Ga, N, Al und O in den ungeätzten Oberflächenspektren der Referenzen. Die Ga-Konzentration der Ga-N-Komponente sinkt unter die N-Konzentration. Weiterhin ist der Sauerstoff-Anteil $\text{O } 1s(\text{Ga-O})$ größer als in Abb. 4.17, ebenso wie die Al-Konzentration. In Abschnitt 4.4 wird gezeigt, dass diese unterschiedlichen Gallium-Gehalte der $2p$ - und $3d$ -Linie auf die Oberflächenbedeckung und die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen zurückzuführen ist. Für die Betrachtung des Grenzflächenbereichs ist diese Abhängigkeit der Ausdringtiefe von der Bindungsenergie (bzw. kinetischen Energie) wichtig. Es gilt: Je größer die Bindungsenergie bzw. niedriger die kinetische Energie der Elektronen, desto niedriger ist die Ausdringtiefe.

Für die Proben HS07, HS11 und HS15 wurden aus den Daten der homogenen Bereiche der Tiefenprofile, die anhand des $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Signals erstellt wurden, die Al-Konzentrationen $(8,6 \pm 0,3)$ at%, $(11,0 \pm 0,4)$ at% und $(17,6 \pm 0,4)$ at% berechnet.

In Abb. 4.19 und 4.20 sind die Spektren der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, $\text{O } 1s$ - und $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ -Signale sowie der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -, $\text{Ga } 3d$ - und $\text{Ga } L_3M_{45}M_{45}$ -Signale im Bereich von 32 bis 49 nm dargestellt. Die ersten und letzten Spektren zeigen jeweils die Signale im Volumen der Materialien. Die

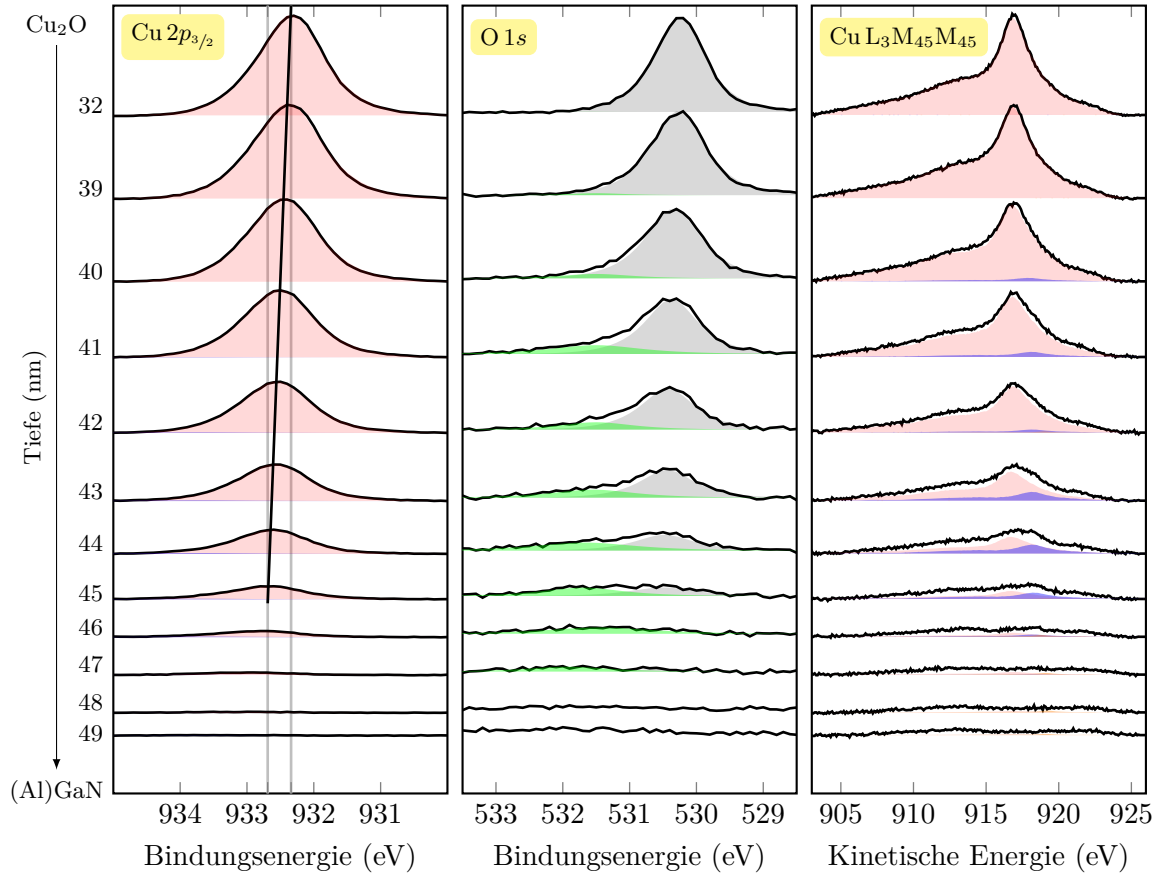


Abbildung 4.19: Darstellung der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, $\text{O } 1s$ - und $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ -Spektren des Grenzbeereichs der Probe HS07. Komponenten: Cu_2O → rot, Cu(II) → blau, $\text{O } 1s(\text{Cu}_2\text{O})$ → schwarz und $\text{O } 1s(\text{Ga-O})$ → grün.

Farben der Komponenten entsprechen denen in Abb. 4.17 und 4.18 sowie denen im noch folgenden Augerparameterplot (Abb. 4.21). Es ist zu beachten, dass die Tiefenskala für die $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Spektren (Abb. 4.20) in umgekehrter Richtung aufgetragen wurde (aufgrund einer übersichtlicheren Darstellung). Im Vergleich der Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Signale mit steigender Tiefe zunimmt, während die der Kupferoxidsignale fällt. Weiterhin ist im $\text{O } 1s$ -Signal die zusätzliche Komponente Ga-O zu erkennen, die nur im Grenzbereich vorhanden ist. Im $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Signal ist die Komponente des Cu(II) nur ganz schwach zu erkennen, was auf den geringen Anteil von ca. 1 at% zurückzuführen ist. In den $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Signalen (Abb. 4.20) sind die Ga-O- und Ga-red.-Anteile neben der Hauptkomponente Ga-N zu sehen. Im Augerelektronensignal ist die Ga red.-Komponente deutlicher ausgeprägt als in den Photoelektronenlinien. Weiterhin kann im Vergleich der $2p$ - und $3d$ -Level der Effekt der unterschiedlichen mittleren freien Weglängen beobachtet werden. Während bei einer Tiefe von 39 nm das $2p$ -Level nur schwer vom Rauschen des Untergrunds unterschieden werden kann, zeigen das $3d$ -Level und die Augerelektronenlinie schon eine erkennbare Signalstruktur. Betrachtet man die

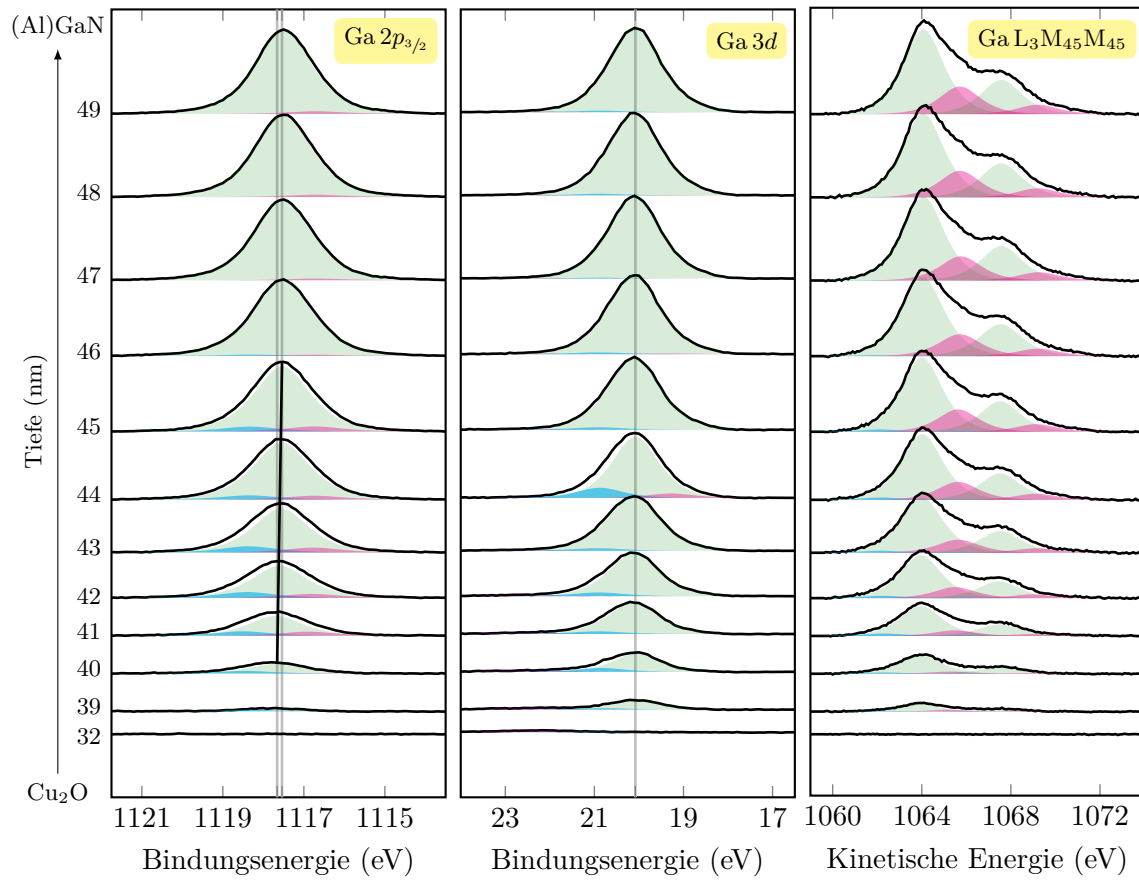


Abbildung 4.20: Darstellung der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -, $\text{Ga } 3d$ - und $\text{Ga } L_3M_{45}M_{45}$ -Spektren des Grenzbereichs der Probe HS07. Komponenten: $\text{Ga-N} \rightarrow$ dunkel grün, $\text{Ga-O} \rightarrow$ cyan und $\text{Ga red.} \rightarrow$ magenta.

Positionen der Core-Level von $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ vergleichend, so ist im $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Signal in dem Bereich von 40 bis 45 nm mit zunehmender Tiefe eine leichte Verschiebung um 0,12 eV zu niedrigerer Bindungsenergie mit anschließend konstantem Verlauf zu beobachten, während das $\text{Ga } 3d$ -Signal keine systematische Verschiebung aufweist. Eine stärkere Verschiebung ist hingegen bei dem Kupferoxid-Level $\text{Cu } 2p_{3/2}$ zu sehen. Innerhalb des Bereichs von 40 bis 45 nm verschiebt das Signal um 0,23 eV zu höherer Bindungsenergie. Der Trend zu niedrigerer Bindungsenergie setzt sich in Richtung Kupferoxid-Oberfläche fort und ist als eine Art Bandverbiegung zu interpretieren. Die Verschiebung der Signale spiegelt sich auch im Valenzband-Offset wider, der im nächsten Abschnitt behandelt wird. Der Verlauf der Core-Level und somit des Valenzbandmaximums wird in Abschnitt 4.5 diskutiert.

Um die im Grenzbereich vorhandenen Nebenkomponten zu untersuchen und einzuordnen, wurde eine Analyse der Augerparameter und der Zusammensetzung der jeweiligen Komponenten durchgeführt. Dazu wurden für die Augerparameter erneut die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - und $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}(^1\text{G})$ -Linie für die Cu-Komponten und die $\text{Ga } 3d$ - und $\text{Ga } L_3M_{45}M_{45}(^1\text{G})$ -

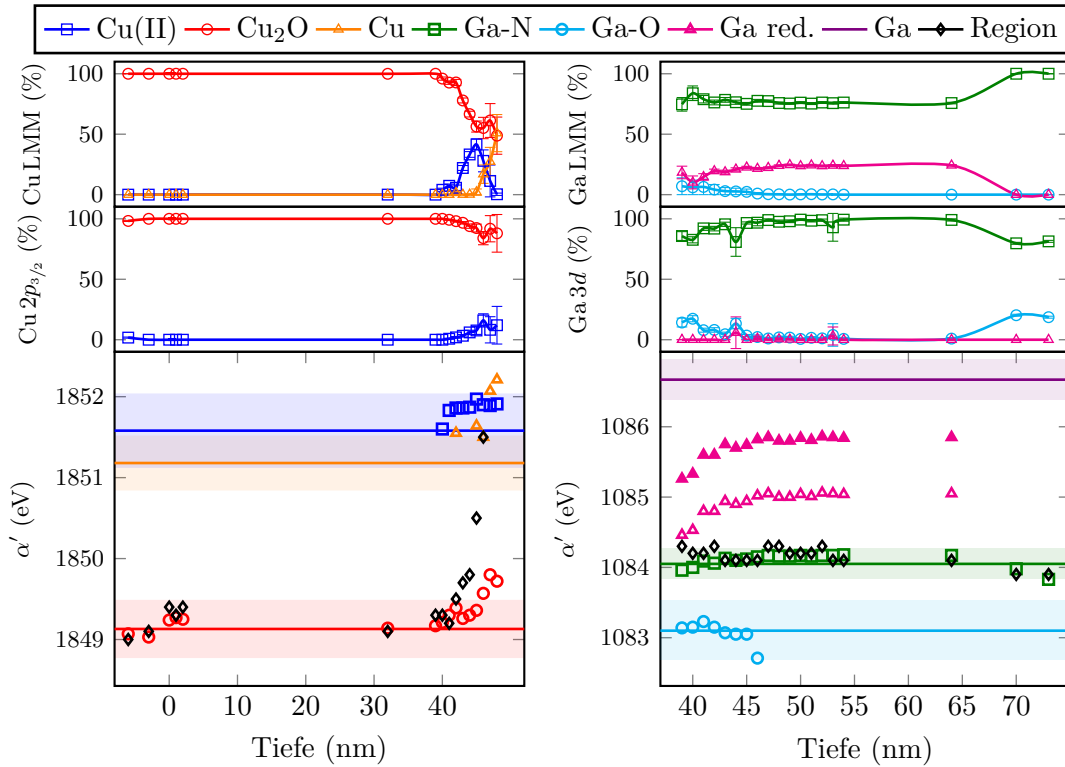


Abbildung 4.21: Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts).

Linie für die Ga-Komponenten verwendet. Die Resultate für die Probe HS07 sind in Abb. 4.21 dargestellt. Der linke Graph zeigt die Cu-Komponenten und der rechte die Ga-Komponenten. Die ersten beiden Werte im linken Graphen entsprechen wieder den Referenzen für Cu₂O und die letzten beiden Werte im rechten Graphen den ungeätzten Referenzproben von Al₀₇Ga₉₃N. Im unteren Teil des dreiteiligen Plots sind die Augerparameter α' aufgetragen. Die schwarzen Datenpunkte entsprechen den Augerparametern, welche aus den Positionswerten des gesamten Augersignals, der sog. Region berechnet wurden. Die Position der Region entspricht der Position des Maximums. Diese Art der Positionsbestimmung ist im Vergleich zu der Verwendung der Komponenten-Positionen ungenau und damit nicht für die Berechnung der Valenzband-Offsets (VBOs) geeignet. Zur Beobachtung der Entwicklung des Augerparameters anhand der Region erweist sich diese Methode jedoch als zusätzliches nützliches Werkzeug. Die violette Linie in Abb. 4.21 (rechts) entspricht den Referenzwerten der NIST-Datenbank [Nau12] für metallisches Gallium. Eine Komponente für reines metallisches Gallium wurde allerdings in keinem Signal entdeckt. Die Referenzlinie ist hier zum Vergleich skizziert. Die übrigen eingezeichneten Linien entsprechen den Referenzwerten aus der Literatur für die jeweilige Verbindung. Für die Ga-O-Verbindung wurden die dokumentierten Werte für Ga₂O₃ zum Vergleich herangezogen. Die farbigen Bereiche um diese Referenzlinien markieren den Bereich der berechneten Standardabweichung. In den oberen Graphen von Abb. 4.21 ist die prozentuale

Zusammensetzung der Komponenten innerhalb der Photoelektronen- und Augerelektronensignale zu sehen. Ist die Konzentration einer Komponente im Bereich ihrer Unsicherheit gleich Null, ist kein entsprechender Augerparameter im unteren Graphen dargestellt.

Zunächst wird der Verlauf der Cu-Komponenten in Abb. 4.21 (links) betrachtet. Für die Oberfläche und den homogenen Bereich in der reinen Cu_2O -Schicht ist ausschließlich die Komponente für Cu_2O zu sehen. Mit Beginn des Grenzbereichs bei einer Tiefe von 39 nm kommt die Komponente für den Cu(II)-Zustand sowohl im $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - als auch im $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}(^1G)$ -Signal hinzu. Die Augerparameter für beide Komponenten bewegen sich bis zu einer Tiefe von 44 nm im Bereich der Vergleichsdaten. Die letzten drei Werte der Cu_2O -Komponente übersteigen diesen Bereich. Der Cu(II)-Anteil steigt zunächst mit Beginn des Grenzbereichs an und fällt zum Ende hin wieder ab. Es sind auch Anteile für metallisches Kupfer im Augerelektronensignal zu sehen. Diese sind zunächst sehr schwach und steigen ab 44 nm an. Dabei sind die Unsicherheiten der letzten beiden Werte größer als die der restlichen Werte. Weiterhin ist zu sehen, dass der Augerparameter der Region (schwarz) zunächst im Bereich des Cu_2O -Augerparameters liegt, sich dann aber in der Mitte des Grenzbereichs hin zu den Vergleichslinien von CuO und Cu bewegt. Die metallische Komponente ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet, da die Cu-Signale in dieser Tiefe insgesamt nur noch schwach ausgeprägt sind. Trotz der Unsicherheit ist es in Betracht zu ziehen, dass sich ein kleiner Anteil metallisches Kupfer im Grenzflächenbereich des Heteroübergangs bildet.

In Abb. 4.21 (rechts) ist der Verlauf der Ga-Komponenten zu sehen. Ab einer Tiefe von 39 nm entstehen die ersten Linien des Aluminium-Galliumnitrids. Der Ga-N-Augerparameter liegt im gesamten Tiefenprofil im Bereich der Vergleichswerte für GaN. Der Wert steigt bis zum Ende des Grenzbereichs leicht an und bleibt in der reinen $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Schicht auf einem konstanten Niveau. Die entsprechenden Werte der Referenzproben (Oberflächenspektren) sind wieder etwas niedriger. Weiterhin ist im Grenzgebiet ein Anteil für die Ga-O-Komponente sowohl im Augerelektronen- als auch im Photoelektronensignal zu sehen. Die Intensität nimmt mit steigender Tiefe ab und wird im Bereich der $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Schicht null. In den Oberflächenspektren ist jeweils nur ein Anteil im Photoelektronensignal zu sehen. Dieser Anteil stammt aus der Oxid- und C-O-Bedeckungsschicht. Die Ga red.-Komponente in der Ga 3d-Linie ist kaum ausgeprägt. Da sie im $\text{Ga } 2p_{3/2}$ - und im $\text{Ga } L_3M_{45}M_{45}(^1G)$ -Signal aber deutlich zu sehen ist (hierzu vgl. auch Abb. 4.18), wurden dennoch die Augerparameter für die Ga red.-Komponente bestimmt (offene Symbole, magenta). Dies ist möglich, da die Ga red.-Komponente bei der Anpassung des Ga 3d-Signals mit einem konstanten Abstand von $\Delta E_B = -0,8 \text{ eV}$ relativ zur Hauptkomponente festgehalten wird. Zusätzlich wurde der Augerparameter der Ga red.-Komponente ebenfalls aus der Position der Ga-N-Komponente der Photoelektronenlinie und der Ga red.-Komponente der Augerelektronenlinie berechnet (gefüllte Symbole, magenta). Es ist zu sehen, dass diese beiden Augerparameter-Werte bis zum Ende des Grenzbereichs um ca. 0,7 eV ansteigen und anschließend auf einem konstanten Wert bleiben. In den ungeätzten Oberflächenspektren von $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ ist diese Komponente weder im Ga 3d- noch im $\text{Ga } L_3M_{45}M_{45}$ -Signal zu sehen. Die Augerparameter-Werte der Ga red.-Komponente bewegen sich mit steigender Tiefe hin zum Vergleichswert für metallisches

Gallium. Die Energieposition im Augerelektronensignal der Ga red.-Komponente ist um ca. $\Delta E_{\text{Kin}} = 1 \text{ eV}$ von der Ga-N-Komponente verschoben und liegt ca. $\Delta E_{\text{Kin}} = -3 \text{ eV}$ unterhalb des dokumentierten Werts für metallisches Gallium. Diese Verschiebung in der Augerelektronenlinie alleine genügt jedoch nicht, um von einer Reduktion der $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Oberfläche zu sprechen (aufgrund von möglichen Relaxationseffekten). Die Unterschiede in dem Ga/N-Verhältnis der relativen Konzentrationen zusammen mit den beobachteten Schulterstrukturen im Valenzband und den Photoelektronen-Signalen lassen allerdings diesen Rückschluss zu. Daher wurde diese nach dem Ätzen entstehende Komponente in der $\text{Ga L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ -Linie, die keinem Vergleichswert zugeordnet werden konnte, auch mit Ga red. bezeichnet.

Die Tiefenprofile der Augerparameter für die Ga- und Cu-Linien zeigen außerdem, dass im Bereich des Heterogrenzübergangs zwischen Kupferoxid und Aluminium-Galliumnitrid zusätzlich zu den Hauptkomponenten weitere Nebenkomponten auftreten. Davon können Cu, Cu(II) und Ga-O den Vergleichswerten zugeordnet werden. Die Nebenkomponten verschwinden außerhalb des Grenzgebiets wieder. Eine neue Linie wurde im Augerelektronensignal $\text{Ga L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ entdeckt, die nach dem Ar^+ -Ätzen der $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Schichten hinzukommt (vgl. Abb. 4.13). Sie passt zu keinem der Vergleichswerte der Literatur und wird der Ga red.-Komponente zugeordnet, welche ein Resultat der reduzierten $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Oberfläche ist. Die Augerparameterprofile sowie die Profile der relativen Konzentrationen für die Proben HS00, HS11 und HS15 zeigen ein ähnliches Verhalten und werden hier nicht explizit vorgestellt. Diese Graphen sind in Anhang A aufgeführt.

Aus den beobachteten Fremdphasen, die im Grenzbereich auftreten, sowie dem annähernd symmetrischen Verlauf der relativen Intensitäten ohne ein abruptes Ende der Cu_2O -Signalintensitäten lässt sich schließen, dass es sich bei den betrachteten Heterostrukturen um keinen scharfen Grenzübergang zwischen Kupferoxid und Aluminium-Galliumnitrid handelt. Dazu wurde bereits eine kritische Vorbetrachtung der Differenzierung von scharfen und unscharfen Grenzflächen und der Tiefenunschärfe der Sonden (Core-Level) in Abschnitt 3.4 vorgenommen. Trotz dieser Tiefenunschärfe lässt sich anhand der Ausläufer der Intensitäten in den jeweils anderen Bereich eine Breite von ca. 10 bis 13 nm für die Grenzfläche der Proben HS00 bis HS15 abschätzen.

4.3.2 Berechnung der Band-Diskontinuitäten

Die Band-Diskontinuitäten wurden anhand der Positionen der Hauptkomponenten berechnet. Dies wurde mittels der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Methode durchgeführt. Für die Bestimmung der Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{VBM,CL}}$ wurden die Spektren der Referenzproben Ga-Repy-HSx (ungeätzte (Al,Ga)N-Oberfläche) und Cu-Repy-HSx verwendet. Die Differenzen der entsprechenden Core-Level ΔE_{CL} wurden aus den Spektren des Grenzbereichs der Heterostrukturen HSx bestimmt. Der Grenzbereich der Probe HS07 erstreckt sich über die Tiefe von 38 bis 48 nm. Für die Berechnung der Valenzband-Offsets wurden die Spektren aus einer Tiefe von 40 bis 45 nm herangezogen. In diesem Bereich sind die Signale beider Materialsysteme mit ausreichender Intensität zur Bestimmung der Energiedifferenzen ΔE_{CL} verfügbar. Als Core-Level wurden die $2p$ - und $3p$ -Signale von Cu und Ga sowie das Ga $3d$ -Signal verwendet. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wurden die Valenzband-Offsets für alle Permutationen der verwendeten Core-Level bestimmt.

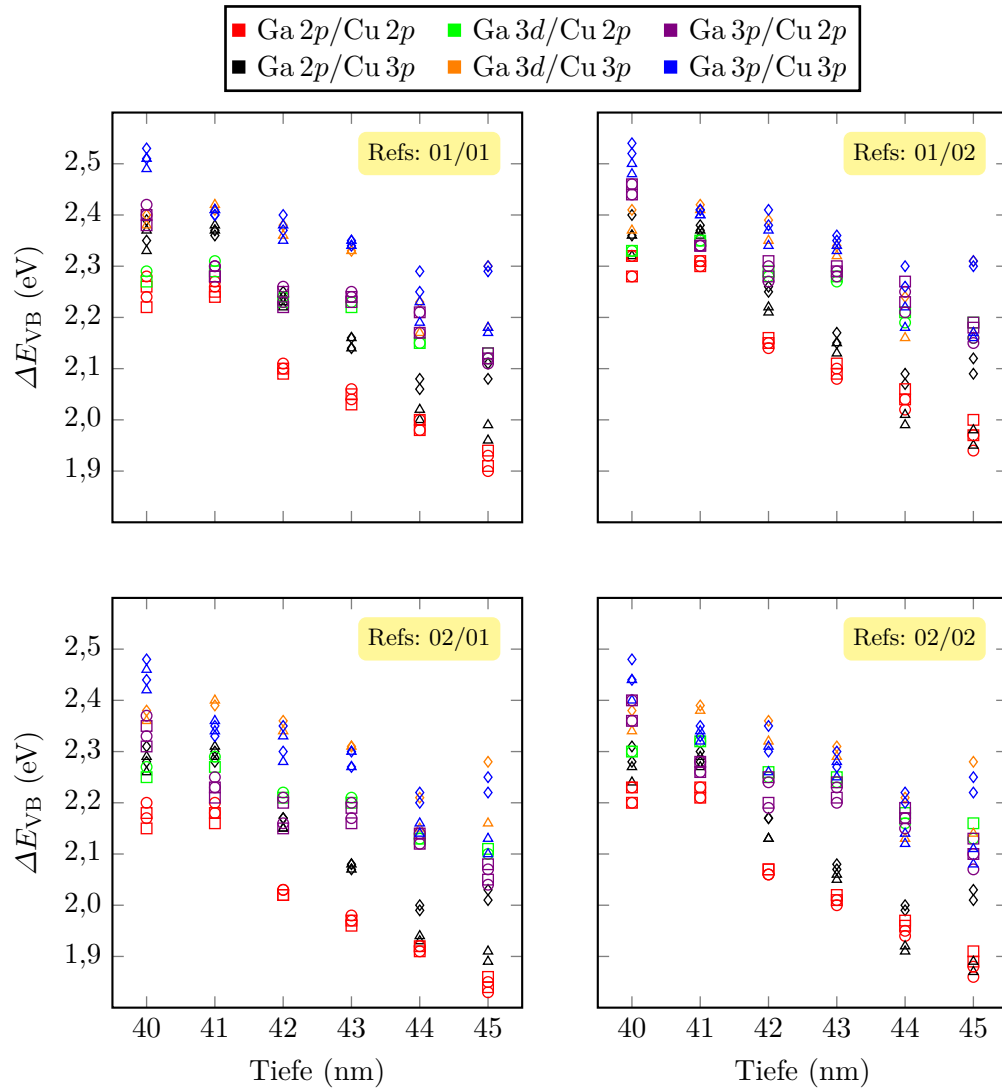


Abbildung 4.22: Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu_2O und $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ sowie der Heterostruktur der Probe HS07 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit $\text{Cu } 2p_{1/2}$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Cu } 3p_{1/2}$ und $\text{Cu } 3p_{3/2}$.

Weiterhin wurden die VBOs für die vier Kombinationen der Referenzproben Ga-Refy-HSx und Cu-Refy-HSx: Ref 01/01, Ref 01/02, Ref 02/01 und Ref 02/02 berechnet, wobei die Zahlen den y-Index bezeichnen. Diese Vorgehensweise erlaubt eine Einschätzung der Streuung des Valenzband-Offsets anhand der unterschiedlichen Referenzproben. Alternativ wäre es auch möglich, die berechneten Durchschnittswerte der Energiedifferenzen von Ga-Refy-HSx (Tabelle 4.2) und Cu-Refy-HSx (vgl. Tabelle 4.1) zu benutzen.

Die Unterschiede zwischen den VBOs, die sich anhand der ungeätzten (Ga-Refy-HSx) und der geätzten (Al,Ga)N-Referenzproben (Ga-HSx) ergeben, werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Für die ungeätzte (Cu-Ref01-HSx) und geätzte (Cu-Ref02-HSx) Kupferoxid-Referenz wurde keine signifikante Änderung der Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{VBM,CL}}$ aufgrund des Ionen-Ätzens festgestellt. Daher ist ihre gesonderte Betrachtung nicht notwendig.

Abb. 4.22 zeigt die Ergebnisse der berechneten Valenzband-Offsets für die Probe HS07. Die verwendete Referenzprobenkombination ist jeweils oben rechts in den Grafiken zu sehen. Der erste Wert entspricht der Nummer der $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ - und die zweite Nummer der Cu_2O -Referenzprobe. Für einen Datensatz der Probe HS07 ergeben sich aus den fünf Ga-Core-Leveln ($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$ und $3d$) und den vier Cu-Core-Leveln ($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3p_{1/2}$ und $3p_{3/2}$) 20 Permutationen an VBOs für jeden Tiefenschritt. Daraus folgen 80 Permutationen für die vier Datensätze pro Tiefe. Die Permutationen wurden in Abb. 4.22 in sechs Core-Level-Gruppen unterteilt. Es ist zu beobachten, dass die berechneten Werte innerhalb eines Tiefenschritts über einen Bereich von 0,15 bis 0,45 eV streuen. Die Extremwerte werden dabei zumeist von den $2p/2p$ - und den $3p/3p$ -Kombinationen gebildet. Die Werte der Spin-Bahn-aufgespaltenen Signale bilden jeweils kleine Untergruppen. Die Streuung zwischen diesen ist klein im Vergleich zu der gesamten Streuung der VBOs. Betrachtet man die unterschiedlichen Tiefen, so ist kein eindeutiges Muster in der Verteilung der Datenpunkte zu beobachten. Ähnliche Trends und Streuungen zwischen den VBOs der unterschiedlichen Core-Level-Kombinationen lassen sich auch bei den Proben HS00, HS11 und HS15 beobachten. Diese Graphen sind in Anhang A aufgeführt. Es fällt auf, dass die VBO-Werte der Oberflächen-sensitiveren Sonden der $2p$ -Level geringer sind als die der Sonden mit der größeren Analyse-Tiefe, also der $3p$ - und $3d$ -Level (vgl. Abschnitt 3.4). Aus dem abnehmenden Trend der VBOs mit zunehmender Tiefe würde man ein gegensätzliches Verhalten erwarten. Wie bereits in Abschnitt 3.4 betrachtet, kann eine starke Bandverbiegung zu unterschiedlichen Energiewerten bzgl. der verwendeten Sonde führen. Dies bedeutet, dass die Ursache für die Streuung der VBO-Werte möglicherweise auf unterschiedlich starken Bandverbiegungen an der Oberfläche und an der Heterogrenzfläche beruhen. Diese wiederum können durch die Oxidation der Oberfläche, durch Grenzflächendefekte aufgrund des Herstellungsprozesses oder des Ionen-Ätzens sowie durch die Rauigkeit der Ober/Grenzfläche verursacht werden. Die möglichen Ursachen werden in Abschnitt 4.5 diskutiert.

Abb. 4.23 (links) zeigt die gemittelten VBOs. Dazu wurde das arithmetische Mittel über 20 Werte einer Tiefe gebildet und die Standardabweichung bestimmt. Die Unsicherheiten der Werte liegen im Bereich von $\pm 0,04$ bis $\pm 0,14$ eV und steigen für die Werte am Rand des Grenzgebiets an. Im Vergleich ist zu sehen, dass die VBOs der Datensätze Ref 02/01 und Ref 02/02 kleiner sind als die Werte von Refs 01/01 und Ref 01/02. Die Abweichungen zwischen den Datensätzen sind kleiner als die berechneten Unsicherheiten.

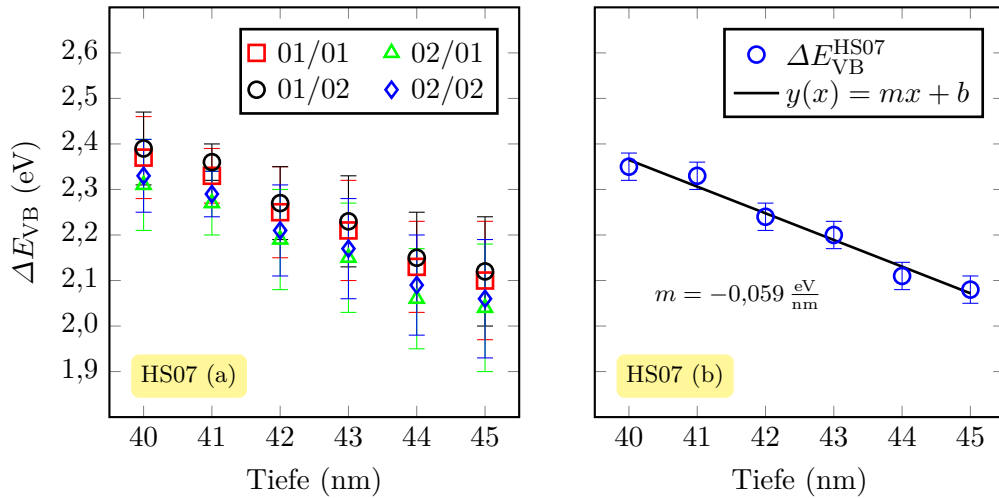


Abbildung 4.23: Plot der gemittelten VBOs der jeweiligen Datensätze (links) und des gewichteten Mittels der vier Datensätze (rechts). Als Gewichtungsfaktor wurde das inverse Quadrat der Standardabweichungen verwendet.

Aus den vier Datensätzen wurde anschließend das gewichtete arithmetische Mittel über die Gleichungen (3.3) und (3.4) gebildet, wobei die zuvor bestimmten Unsicherheiten $u(\Delta E_{VB})$ (die Standardabweichung der gemittelten VBOs) als Gewichtung verwendet wurden. Der Gewichtungsfaktor entspricht $w_i = u(\Delta E_{VB})^{-2}$. Das Ergebnis ist in Abb. 4.23 (rechts) dargestellt. Die resultierenden gewichteten Standardabweichungen liegen im Bereich von $\pm 0,03 \text{ eV}$. Es ist eindeutig ein Trend der VBOs hin zu kleineren Werten mit zunehmender Tiefe zu erkennen. Das bedeutet, dass die VBOs im Grenzbereich von der Kupferoxid-Schicht hin zu der $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ -Schicht abnehmen. Des Weiteren ist zu sehen, dass die VBOs ein lineares Verhalten zeigen. Es wurde eine lineare Regression durchgeführt und eine Steigung von $-0,059 \text{ eV nm}^{-1}$ bestimmt. Die Regressionsgerade liegt innerhalb der berechneten Unsicherheiten.

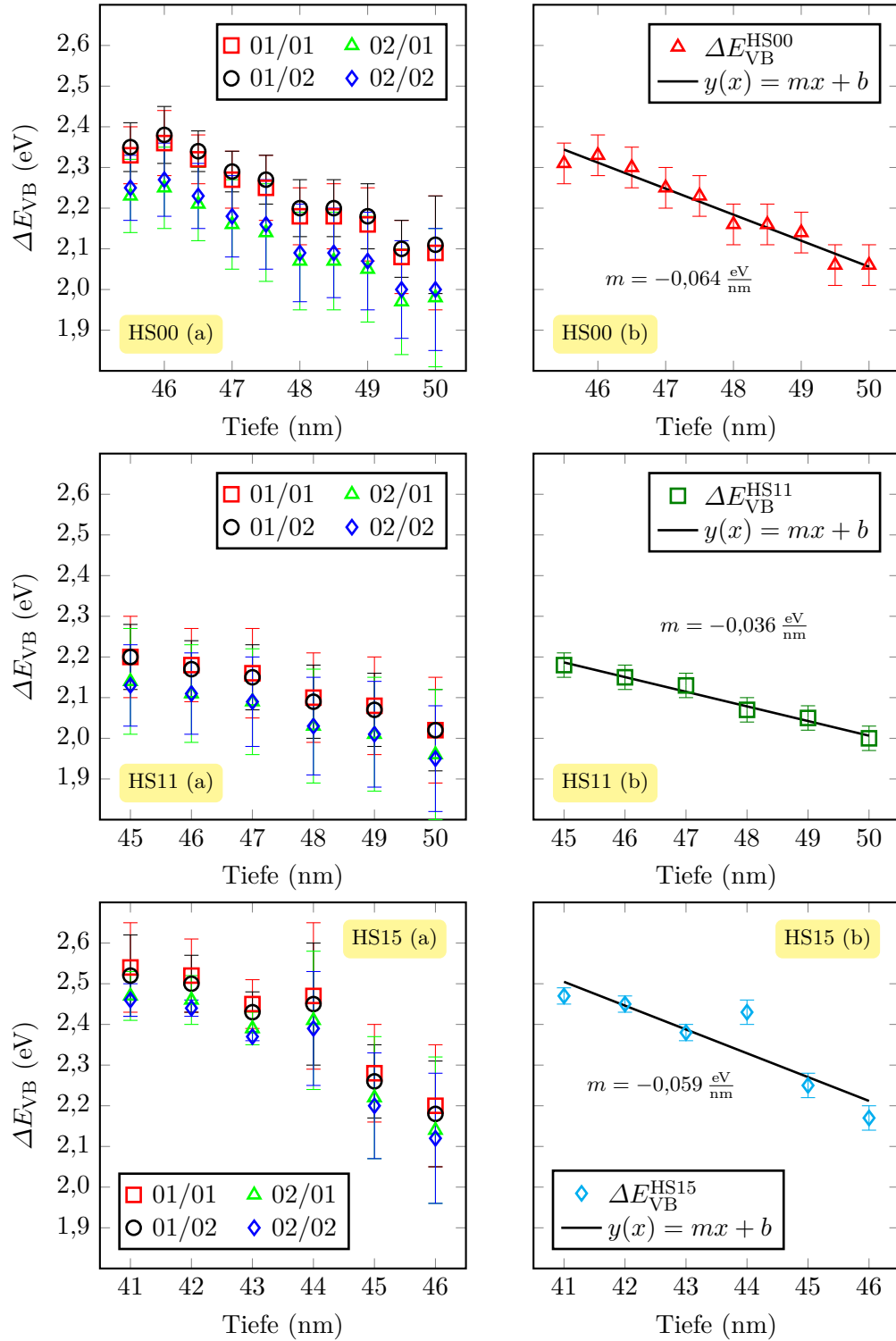


Abbildung 4.24: Darstellung der VBOs der Proben HS00, HS11 und HS15. (a) zeigt jeweils das Mittel der vier Datensätze für die unterschiedlichen Kombinationen der Referenzproben und (b) zeigt jeweils das gewichtete Mittel der VBOs.

Abb. 4.24 zeigt vergleichend die gemittelten Valenzband-Diskontinuitäten der Proben HS00, HS11 und HS15. Der Wertebereich der Graphen erstreckt sich jeweils von $\Delta E_{VB} = 1,8$ bis 2,7 eV. In den linken Grafiken (a) von Abb. 4.24 ist das arithmetische Mittel und die Standardabweichung der VBOs, wie bereits in Abb. 4.23 (links) für HS07, dargestellt. In den rechten Grafiken (b) sind die gewichteten Mittelwerte der VBOs zu sehen. Bei Probe HS00 wurde das Tiefenprofil der Detailspektren, wie bereits zu Beginn des Abschnitts erläutert, direkt an das Profil zur Identifikation des Heteroübergangs angeknüpft. Daher wurde für HS00 in halbminütigen Ätzschritten fortgefahren, was in 0,5 nm-Schritten resultiert. Bei der Probe HS15 handelt es sich um die erste Probe, die untersucht wurde. Sie wurde früher hergestellt und gemessen als die restlichen Proben der Serie. Daher wurden für diese Probe, anders als bei den restlichen Proben, zur Berechnung der Valenzband-Offsets nur die Core-Level $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Cu } 3p$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$ und $\text{Ga } 3d$ verwendet. Daraus ergeben sich acht Permutationen pro Tiefenschritt. Für die Proben HS00 und HS11 wurden die gleichen Core-Level wie für Probe HS07 verwendet, wodurch sich für HS00 und HS11 ebenfalls 20 VBO-Werte pro Tiefenschritt ergeben. Daraus resultiert eine insgesamt höhere statistische Sicherheit für die Proben HS00 bis HS11 im Vergleich zu HS15.

Abb. 4.24 HS00 (a) zeigt, dass die VBOs der Ga-Ref01-Datensätze (schwarz und rot) und der Ga-Ref02-Datensätze (grün und blau) um ca. 0,07 eV voneinander abweichen, jedoch jeweils in einem Bereich von 0,02 eV liegen. Die Unsicherheiten der roten und schwarzen Datenpunkte liegen im Bereich von 0,05 bis 0,14 eV und die der grünen und blauen Datenpunkte zwischen 0,08 und 0,17 eV. Alle VBOs liegen innerhalb der Unsicherheiten. Ein ähnliches Verhalten ist auch für Probe HS11 zu beobachten. Hier beträgt die Abweichung zwischen den Ga-Ref01- und Ga-Ref02-Datensätzen ca. 0,06 eV und die Unsicherheiten liegen zwischen 0,07 und 0,14 eV sowie zwischen 0,10 und 0,16 eV. Bei Probe HS15 sind die Werte der vier Datensätze homogen verteilt. Hier ist zu beobachten, dass die Unsicherheiten für die Werte ab einer Tiefe von 44 nm deutlich ansteigen.

Die Graphen auf der rechten Seite in Abb. 4.24 zeigen eine lineare Abnahme der VBOs mit zunehmender Tiefe für die drei Proben HS00, HS11 und HS15, wie bereits für HS07 festgestellt wurde. Vergleichend betrachtet ist die ermittelte Steigung für die Proben HS00, HS07 und HS15 in etwa gleich und beträgt ca. $-0,06 \text{ eV nm}^{-1}$. Die Steigung für Probe HS11 ist mit $-0,04 \text{ eV nm}^{-1}$ flacher als die der anderen drei Proben. Für Probe HS15 ist zu beobachten, dass der VBO bei einer Tiefe von 44 nm vom fallenden Trend abweicht. Eine nähere Betrachtung der Spektren zeigte, dass die Werte des $\text{Cu } 3p$ -Level in dieser Tiefe im Vergleich zu den restlichen Core-Leveln einen Sprung von $\Delta E_B = -0,2 \text{ eV}$ macht, was sich entsprechend auf den VBO auswirkt. Vermutlich handelt es sich hierbei um einen Messfehler.

In Abb. 4.25 sind die Valenz- und Leitungsband-Offsets der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Serie zu sehen. Im Graphen unten links wurden die in Abb. 4.24 (rechts) und Abb. 4.23 (rechts) bereits vorgestellten VBOs zusammengefasst. Auf der Abszisse ist die Tiefe im Grenzflächenbereich aufgetragen. Somit lassen sich die vier Heterostrukturen direkt miteinander vergleichen. Oberhalb der VBOs sind die berechneten Leitungsband-Offsets (LBO) zu sehen. Für die Berechnung der LBOs wurden die Bandlücken von Cu_2O und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ verwendet (siehe Abschnitt 2.3.2), wobei die Bandlücken von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ über die Gleichungen (2.29) und (2.30) berechnet wurden. Die Werte der Bandlücken sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

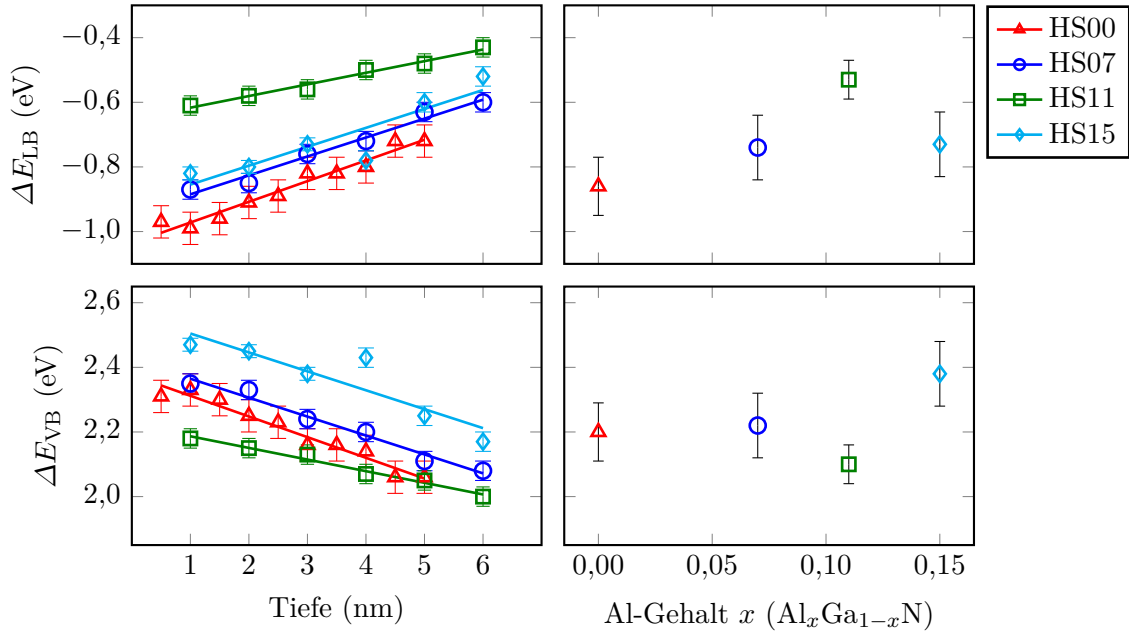


Abbildung 4.25: Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Serie.

Abb. 4.25 (rechts) zeigt die gewichteten Mittelwerte der Band-Diskontinuitäten für die jeweilige Heterostruktur. Dazu wurde der Mittelwert aus den Band-Offsets des gesamten Grenzflächenbereichs gebildet, wobei als Gewichtungsfaktor wieder das inverse Quadrat der Unsicherheiten verwendet wurde. Die Band-Offsets aller Proben sind gegen den Aluminiumgehalt aufgetragen. Die Standardabweichungen für die Proben HS00, HS07 und HS15 liegen im Bereich von 0,1 eV. Für Probe HS11 ist sie hingegen etwas geringer. Dies spiegelt auch die flachere Steigung der Regressionsgeraden aus Abb. 4.24 HS11 (b) wider. In Abb. 4.25 (rechts) ist zu sehen, dass die VBOs, mit Ausnahme der Probe HS11, einem Trend zu größeren Werten folgen. Die Bandlücke für $(\text{Al,Ga})\text{N}$ nimmt von 0 bis 15 % um 0,32 eV zu (vgl. Tabelle 4.4). Für die Leitungsband-Diskontinuitäten ergibt sich daraus eine Entwicklung zu niedrigeren Betragswerten. Das negative Vorzeichen des LBO ist konventionsbedingt (siehe Abschnitt 2.1.4) und bedeutet, dass das Leitungsbandminimum (LBM) des Halbleiters mit der kleineren Bandlücke (hier Cu_2O) über dem des Halbleiters mit der größeren Bandlücke (hier $(\text{Al,Ga})\text{N}$) liegt.

Der Valenzband-Offset von GaN/AlN beträgt 0,8 eV und ist kleiner als der Leitungsband-Offset mit 1,9 eV [Vur03; Wei98]. Das bedeutet, dass die Aufweitung der Bandlücke von GaN zu AlN hauptsächlich auf die Aktivität im Leitungsband zurückzuführen ist. Daraus folgt, dass mit steigendem Al-Gehalt die Änderung des LBOs größer als die des VBOs ist. In Abb. 4.25 (rechts) ist dieses Verhalten zu beobachten. Der Betrag des Leitungsband-Offsets sinkt mit steigendem Aluminiumgehalt schneller, als der Betrag des Valenzband-Offsets steigt. Lediglich Probe HS11 weicht von diesem Trend ab. Eine Anpassung und Extrapolation sowie die Diskussion dieses Trends wird in Abschnitt 4.5 vorgenommen. Die final berechneten Werte der Valenz- und Leitungsband-Offsets sind in Tabelle 4.4 zu finden.

Die gemittelten Band-Offsets für jede Tiefe im Grenzflächenbereich (Abb. 4.25 links) sind im Anhang aufgeführt Anhang A.

Tabelle 4.4: Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten sowie die Bandlückenenergien bei Raumtemperatur für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Serie.

Al-Gehalt (%)	VBO (eV)	LBO (eV)	$E_g^{(\text{Al,Ga})\text{N}}$ (eV)	$E_g^{\text{Cu}_2\text{O}}$ (eV)
0	$2,20 \pm 0,09$	$-0,86 \pm 0,09$	3,44	2,10
7	$2,22 \pm 0,10$	$-0,74 \pm 0,10$	3,58	2,10
11	$2,10 \pm 0,06$	$-0,53 \pm 0,06$	3,67	2,10
15	$2,38 \pm 0,06$	$-0,73 \pm 0,10$	3,75	2,10

4.4 Ionen-Ätzen von Aluminium-Galliumnitrid

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen des in situ Argon-Ionen-Ätzens auf die (Al,Ga)N-Schichten behandelt. Während der Analyse der XPS-Spektren von (Al,Ga)N fiel auf, dass sich nach dem Beschuss der Oberfläche mit Argon-Ionen eine Schulterstruktur in der Flanke der Valenzbandkante bildet (siehe Abb. 4.12). Diese Struktur ist nur bei ausreichend hoher Auflösung in den Detailspektren zu erkennen. Weiterhin wurde bei den Ätzexperimenten festgestellt, dass sich noch ein schwaches O 1s-Signal erkennen lässt, nachdem das Kohlenstoff-Signal bereits verschwunden ist, was auf die Bildung einer natürlichen Oxid-Schicht zurückzuführen ist. Dies wurde sowohl beim Ätzen mit Argon-Ionen als auch mit C60-Ionen beobachtet. Die alternativ Ionen-Quelle C60 wird i. Allg. zum Profilieren organischer Verbindungen eingesetzt. Sie eignet sich auch zum Entfernen der organischen Adsorbate auf der Oberfläche von anorganischen Verbindungen. Im besten Fall werden die organischen Verbindungen dabei entfernt, ohne dass die anorganische Schicht beschädigt wird. Dies ist jedoch für (Al,Ga)N nicht der Fall. Die Schulter im Valenzband entsteht ebenfalls beim C60⁺-Ätzen. Auch eine leichte Veränderung der Core-Level-Struktur der Ga 3d-Linie ist zu beobachten. Zudem vergrößert sich die Linienbreite des gesamten Signals nach dem C60⁺-Ätzen um bis zu 0,3 eV.

Um die natürliche Oxid-Schicht auf der Oberfläche zu untersuchen, wurde ein winkelaufgelöstes XPS-Experiment an einer ungeätzten GaN-Oberfläche durchgeführt. Dazu wurde der Austrittswinkel θ (vgl. Abb. 2.10) von 15° bis 90° in 15°-Schritten variiert. Bei jedem Winkel wurden Detailspektren des Valenzbands sowie der Level Ga 2p_{3/2}, Ga 3d, N 1s und O 1s aufgenommen. In den Spektren des Valenzbands ist bei keiner Winkeleinstellung eine Schulter zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Schulterstruktur um kein Phänomen der obersten Atomlagen handelt und sie sich ausschließlich erst nach dem Ionen- Ätzen der Oberfläche entwickelt. Weiterhin wurden die quantitativen Unterschiede der Ga-Core-Level untersucht und die Dicke des natürlichen Oxids abgeschätzt. Diese Ergebnisse sind in Abb. 4.26 zu sehen. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_e hängt von der kinetischen Energie ab (vgl. Abb. 2.10(b)) und wurde über Gleichung (3.14) bestimmt. Zur Berechnung wurden die Parameter für anorganische Verbindungen $a = 641$ und $b = 0,096$ verwendet [Sea79], da keine näheren Informationen über die Stöchiometrie und Dichte der natürlichen Oxid-Schicht vorlagen. Für E_{Kin} wurden die jeweiligen kinetischen Energien der Elektronen-Level eingesetzt. Damit ergeben sich folgende mittlere freie Weglängen mit absteigender kinetischer Energie: $\lambda_e(\text{Ga } 3d) = 3,68 \text{ nm}$, $\lambda_e(\text{N } 1s) = 3,14 \text{ nm}$, $\lambda_e(\text{O } 1s) = 2,97 \text{ nm}$ und $\lambda_e(\text{Ga } 2p_{3/2}) = 1,85 \text{ nm}$. Anhand von Gleichung (2.19) und der Abschätzung, dass 95 % aller Elektronen aus dem Bereich $\lambda = 3\lambda_e$ stammen, wurde die Analysetiefe z der jeweiligen Core-Level abgeschätzt. In den beiden oberen Graphen von Abb. 4.26 wurde der natürliche Logarithmus der Intensität gegen den inversen Sinus des Austrittswinkels aufgetragen (vgl. Gleichung (2.19)). Links sind die Werte ohne Korrektur und rechts mit Korrektur durch $3\lambda_e$ dargestellt. Die unkorrigierten Werte zeigen, dass die Intensitätsprofile für die Gallium Signale voneinander abweichen. Im Fall einer homogenen Schicht ist dies nicht der Fall.

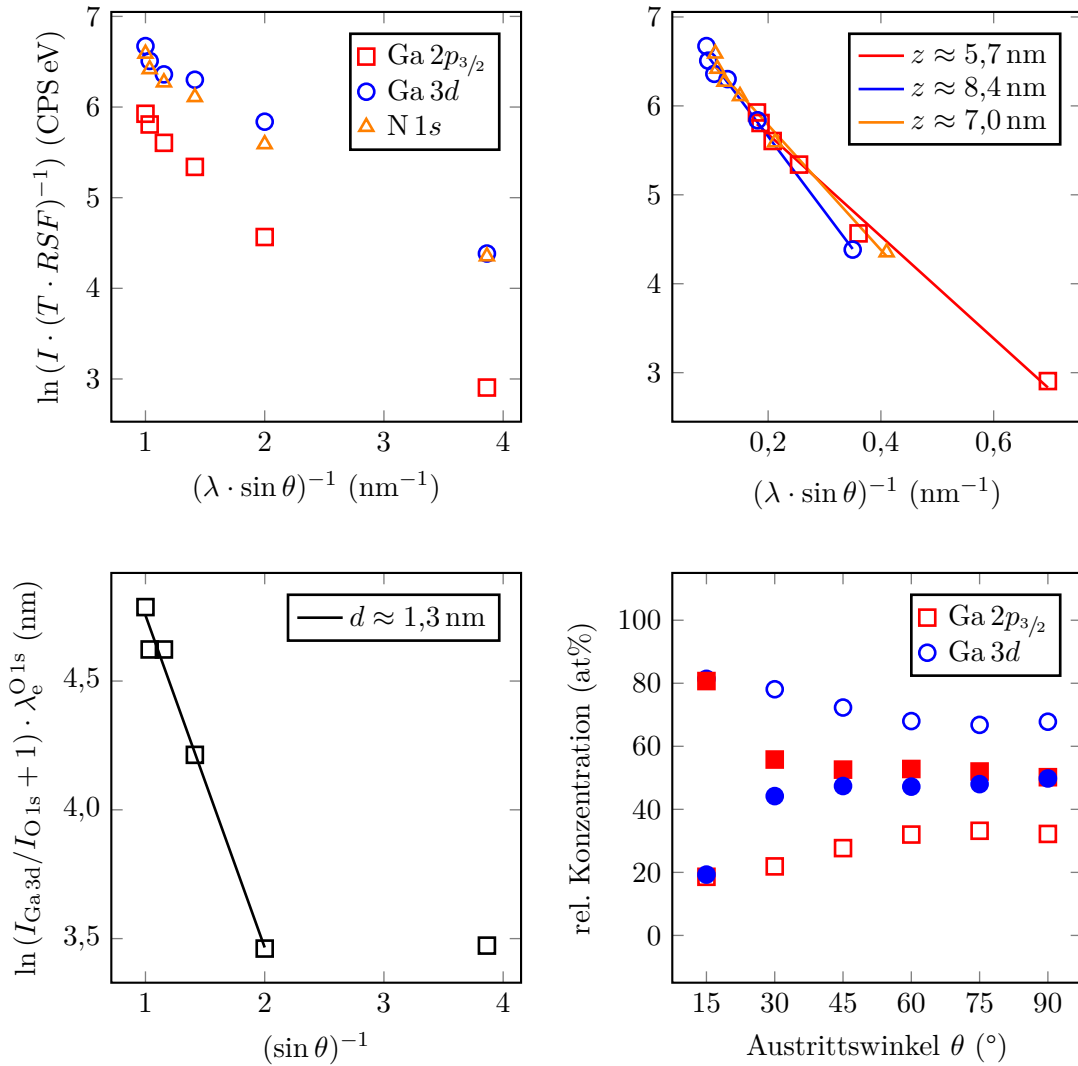


Abbildung 4.26: Winkelaufgelöste Intensitätsprofile: oben ist die logarithmische Intensität gegen den inversen Sinus des Austrittswinkels aufgetragen, wobei rechts eine Korrektur anhand der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen λ_e vorgenommen wurde. Unten links ist das logarithmische Verhältnis der Intensitäten von Ga $3d$ und O $1s$, korrigiert um $\lambda_e(\text{O}1s)$, gegen den inversen Sinus des Austrittswinkels aufgetragen. Unten rechts zeigt die relative Konzentration der Ga $2p_{3/2}$ - und Ga $3d$ -Level mit (gefüllte Symbole) und ohne (offene Symbole) Tiefenkorrektur.

Für die Level der (Al,Ga)N-Schicht ist in Abb. 4.26 (oben rechts) zu beobachten, dass die Gallium-Intensitäten sich nahezu angeglichen haben. Die Steigung der angepassten Geraden entspricht nach Gleichung (2.19) der Analysetiefe z . Diese sind in der Legende von Abb. 4.26 (oben rechts) aufgeführt. Anhand der für Ga 3d ermittelten Analysetiefe $z \approx 8,4 \text{ nm}$ wurde für die Intensitäten der Gallium-Signale eine Tiefenkorrektur mittels $3\lambda_e$ und z vorgenommen. In Abb. 4.26 (unten rechts) sind die sich daraus ergebenden relativen Konzentrationen von Ga $2p_{3/2}$ und Ga 3d zu sehen. Die gefüllten Symbole entsprechen den $3\lambda_e$ - und z -korrigierten Werten und die offenen Symbole entsprechen den unkorrigierten Werten. Es ist zu sehen, dass die relativen Konzentrationen vor der Korrektur deutlich vom erwarteten 1:1-Verhältnis abweichen. Für die korrigierten Werte wird das 1:1 Verhältnis für $\theta > 30^\circ$ nahezu erreicht. Bei dem niedrigsten Austrittswinkel $\theta = 15^\circ$ kehrt sich das Verhältnis nach der Korrektur gerade um. Auch vor der Korrektur ist bereits zu sehen, dass die Werte hin zu flacheren Austrittswinkeln stärker vom Verhältnis 1:1 abweichen. BRIGGS und SEAH [Bri83] diskutieren in ihrem Buch die Abweichung der Intensität vom exponentiellen Verhalten für $\theta < 30^\circ$ und schätzen die ermittelten Intensitäten in diesem Winkel-Bereich als unsicher ein. Als Grund für diese Abweichung nennen sie die Änderung des λ -Werts für flache Winkel, welcher zusätzlich von der Dicke der Bedeckungsschicht abhängt. Anhand des Vergleichs aus Abb. 4.26 (unten rechts) lassen sich die unterschiedlichen relativen Konzentrationen, die für die ungeätzten (Al,Ga)N-Proben anhand der Ga $2p_{3/2}$ - und Ga 3d-Signale berechnet wurden, erklären und auf den Einfluss der Bedeckungsschicht zurückführen.

Für die Berechnung der Dicke einer Bedeckungsschicht ergibt sich folgende Beziehung [Bri83]:

$$\ln \left(\frac{I_A}{I_B} + 1 \right) = \frac{d}{\lambda_e^B(E_{\text{Kin}}^B) \cdot \sin \theta}. \quad (4.1)$$

A entspricht dem Substrat-Material, hier (Al,Ga)N, und B der dünnen (einige Nanometer dicken) Bedeckungsschicht. Zur Berechnung wurde Ga 3d als Substrat-Level und O 1s für die Oxid-Schicht verwendet. In Abb. 4.26 (unten links) wurde das logarithmierte Verhältnis der Intensitäten multipliziert mit $\lambda_e^{\text{O } 1s}$ aufgetragen. Da der letzte Datenpunkt (für $\theta = 15^\circ$) kein lineares Verhalten mehr zeigt und als unsicher einzustufen ist, wurde dieser bei der linearen Regression nicht berücksichtigt. Für die Dicke der Oxid-Schicht ergibt sich somit $d = (1,3 \pm 0,1) \text{ nm}$. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es sich bei der ermittelten Dicke der Oxid-Schicht nur um eine Abschätzung handelt. Für eine exakte Bestimmung der Dicke sind weitere Informationen über die Bedeckungsschicht sowie eine Volumenprobe als Referenz notwendig. GARCIA et al. [Gar06] ermittelten mit XPS für die Dicken der Oxid-Schicht auf GaN Werte zwischen 1 und 2 nm. Sie bestimmten die Dicke außerdem mittels spektroskopischer Ellipsometrie. Diese Werte lagen im Bereich von 1 bis 4 nm. Der Trend der Dicke mit dem prozentualen Sauerstoff-Anteil war für beide Methoden gleich. Daraus lässt sich folgern, dass der hier ermittelte Wert für die Dicke des Oxids möglicherweise etwas zu niedrig ausfällt.

Neben den Unterschieden der relativen Konzentrationen zwischen den ungeätzten und den geätzten (Al,Ga)N-Schichten wurden zusätzlich Verschiebungen der Core-Level zuein-

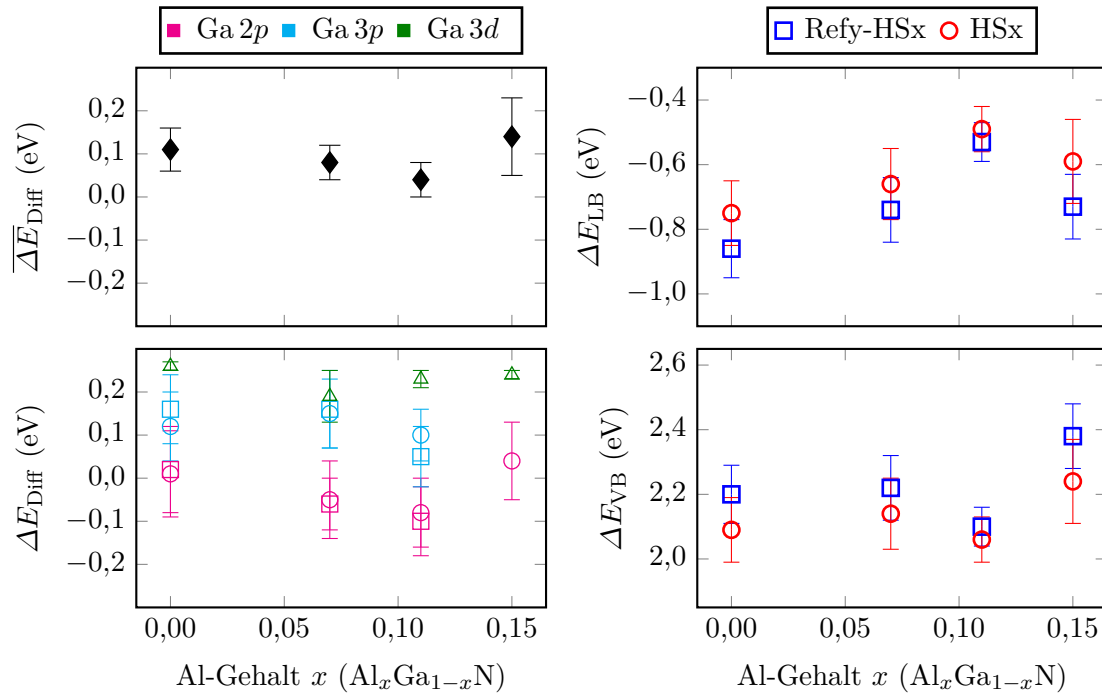


Abbildung 4.27: Links unten sind die Abweichungen der Energiedifferenzen zwischen Core-Level und VBM ΔE_{Diff} der Oberflächen und der geätzten Schichten von (Al,Ga)N und links oben sind die Mittelwerte der Abweichungen $\overline{\Delta E_{\text{Diff}}}$ zu sehen. Rechts sind die anhand der Abweichungen korrigierten VBOs und LBOs (rote Kreise) und die ursprünglich berechneten Werte (blaue Quadrate) vergleichend dargestellt.

ander beobachtet, die nicht auf Aufladungseffekte zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt 4.2: Tabelle 4.2 und 4.3). Um die Unterschiede der Energiedifferenzen zwischen den Core-Levels zu quantifizieren und die Auswirkungen auf die Band-Diskontinuitäten zu bestimmen, wurden die Abweichungen der Energiedifferenz $E_{\text{CL}} - E_{\text{VBM}}$ zwischen den letzten beiden Spektren der Tiefenprofile (Ga-HSx) und der ungeätzten Referenzproben (Ga-Refy-HSx) wie folgt berechnet:

$$\Delta E_{\text{Diff}} = (E_{\text{CL}}^{\text{HSx}} - E_{\text{VBM}}^{\text{HSx}}) - (E_{\text{CL}}^{\text{Refy-HSx}} - E_{\text{VBM}}^{\text{Refy-HSx}}) = \Delta E_{\text{VBM,CL}}^{\text{HSx}} - \Delta E_{\text{VBM,CL}}^{\text{Refy-HSx}}. \quad (4.2)$$

Da es sich hierbei ausschließlich um die (Al,Ga)N-Referenzen handelt, wurde im Folgenden in der Bezeichnung auf den Zusatz „Ga“ verzichtet. Für die Berechnung von ΔE_{Diff} wurden die Werte für $\Delta E_{\text{VBM,CL}}^{\text{Refy-HSx}}$ und $\Delta E_{\text{VBM,CL}}^{\text{HSx}}$ aus Tabelle 4.2 und 4.3 verwendet. Die berechneten Abweichungen ΔE_{Diff} sind in Abb. 4.27 (unten links) vergleichend dargestellt, wobei die Quadrate die $j = 1/2$ -, die Kreise die $j = 3/2$ - und die Dreiecke die nicht aufgespaltenen Zustände beschreiben. Es ist zu beobachten, dass die Ga 2p-Werte die geringsten und die Ga 3d-Werte die stärksten Abweichungen aufweisen. Damit zeigt sich also, dass die Abweichungen mit sinkender Bindungsenergie der Core-Level größer werden. Daraus ist zu schließen, dass der Einfluss des Ätzens eine stärkere Auswirkung auf das Ga 3p und Ga 3d-

Level besitzt als auf das Ga 2*p*-Level. Aus den berechneten Abweichungen ΔE_{Diff} wurden die Mittelwerte für jede Heterostruktur berechnet. Diese sind in Abb. 4.27 (links oben) zu sehen. Alle Abweichungen sind positiv. Das bedeutet, dass die Energiedifferenzen zwischen den Core-Leveln und dem Valenzbandmaximum für die geätzten (Al,Ga)N-Referenzen im Durchschnitt größer sind als für die ungeätzten. Mit den ermittelten Abweichungen wurden die in Abschnitt 4.3 (vgl. Tabelle 4.4) berechneten VBOs und LBOs korrigiert. In Abb. 4.27 (rechts) sind die Band-Offsets für die ungeätzten und geätzten (Al,Ga)N-Referenzen vergleichend dargestellt. Die blauen Quadrate entsprechen den ursprünglichen VBO- und LBO-Werten (vgl. Tabelle 4.4), die anhand der ungeätzten Ga-Refy-HSx-Referenzspektren bestimmt wurden. Die roten Kreise entsprechen den korrigierten Band-Offsets, die anhand der geätzten Ga-HSx-Referenzspektren berechnet wurden. Aufgrund der größeren Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{VBM,CL}}^{\text{HSx}}$ der geätzten (Al,Ga)N-Referenzen ergeben sich für die korrigierten Band-Offsets (rote Kreise) niedrigere Betragswerte. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Probe HS11 nicht so stark vom allgemeinen Trend abweicht wie die ursprünglichen Werte (blaue Quadrate). Die korrigierten VBO- und LBO-Werte sind in Tabelle 4.5 zu finden.

Die Ursache für die Unterschiede zwischen den Band-Offsets Refy-HSx und HSx ist somit vermutlich auf eine chemische Verschiebung aufgrund der verschiedenen Oberflächensammensetzungen der ungeätzten und geätzten (Al,Ga)N-Referenzen zurückzuführen. Für die verschiedenen starken Abweichungen der unterschiedlichen Core-Level können wiederum deren Sondereigenschaften in Kombination mit unterschiedlich starken Bandverbiegungen verantwortlich sein (vgl. Abschnitt 3.4). Eine umfassende Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit folgt im nächsten Abschnitt.

Tabelle 4.5: Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten, die anhand der geätzten (Al,Ga)N-Referenzspektren HSx berechnete wurden.

Al-Gehalt (%)	VBO (eV)	LBO (eV)
0	$2,09 \pm 0,10$	$-0,75 \pm 0,10$
7	$2,14 \pm 0,11$	$-0,66 \pm 0,11$
11	$2,06 \pm 0,07$	$-0,49 \pm 0,07$
15	$2,24 \pm 0,13$	$-0,59 \pm 0,13$

4.5 Diskussion

Wie durch die erzielten Ergebnisse gezeigt wurde, eignet sich die Röntgenphotoelektronenspektroskopie sehr gut zur Untersuchung von Halbleitergrenzflächen. Die Ergebnisse der quantitativen und qualitativen Untersuchungen der chemischen Umgebung sowie die ermittelten Band-Diskontinuitäten werden in diesem Abschnitt diskutiert.

Anhand des Verlaufs der Tiefenprofile wurde eine Breite von ca. 10 bis 13 nm für den Grenzbereich des Halbleiter-Heteroübergangs für der Proben HS00, HS07, HS11 und HS15 abgeschätzt (vgl. Abb. 4.17). Aufgrund eines annähernd symmetrischen Verlaufs der Tiefenprofile und der Ausläufer der Cu_2O -Signalintensitäten in den (Al,Ga)N-Bereich lässt sich trotz der Tiefenunschärfe der Sonden (vgl. Abb. 3.6) schließen, dass die Kupfer(I)-Oxid-Dünnschichten keinen scharfen Grenzübergang zu den (Al,Ga)N-Substraten bilden. Es wird vermutet, dass die unscharfe Grenzfläche hauptsächlich durch den Herstellungsprozess mittels RF-Sputtern bedingt ist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass das Ionen-Ätzen zur Erstellung der Tiefenprofile ebenfalls einen Teil zur Unschärfe beiträgt. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde, wie bereits in Abschnitt 3.2 erläutert, die niedrigste noch akzeptable Ionen-Beschleunigungsspannung verwendet. Eine Einschätzung bzgl. der Stärke des Ätzeffekts wird nach der Diskussion des Bandverlaufs im Grenzbereich vorgenommen (vgl. Abb. 4.28). In einem Bereich von 6 nm waren die Signale beider Halbleiter so stark ausgeprägt, dass ihre Positionen und damit die Band-Diskontinuitäten bestimmt werden konnten. Alle berechneten Valenzband-Diskontinuitäten wurden gegen die Tiefe der Heterostruktur aufgetragen (vgl. Abb. 4.22). Dafür wurden die VBOs für alle Kombinationen der verwendeten Core-Level über Gleichung (3.2) berechnet. Prinzipiell ist zu erwarten, dass die berechneten VBOs im Rahmen der Messungenauigkeit von ca. 0,1 eV den gleichen Wert aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Extremwerte weichen bis zu 0,25 eV voneinander ab. Dabei wird die untere Grenze von den Kombinationen der Ga 2p/Cu 2p-Level und die obere Grenze von den Kombinationen der Ga 3d/Cu 3p- und der Ga 3p/Cu 3p-Level gebildet. Eine mögliche Ursache der VBO-Streuung kann auf die chemische Verschiebung der Ga-Core-Level zwischen der Oberfläche (mit dünner Oxidschicht) und der geätzten (Al,Ga)N-Schicht zurückgeführt werden (vgl. Abb. 4.26 und Abb. 4.27). Die chemische Verschiebung ist für die Ga 2p-, Ga 3p- und Ga 3d-Level unterschiedlich stark. Während für die Ga 2p-Signale Abweichungen ΔE_{Diff} im Bereich von -0,09 bis +0,02 eV festgestellt wurden, lagen die Abweichungen der Ga 3p-Signale in einem Bereich von +0,10 bis +0,15 eV und die der Ga 3d-Signale zwischen +0,20 und +0,25 eV. Unter der Berücksichtigung dieser Korrekturen verschieben sich die VBO-Werte der 3p- und 3d-Kombinationen in den Bereich der Werte der 2p-Kombinationen, wodurch die oben beschriebene Streuung der VBOs wesentlich verringert wird. Daraus ist zu schließen, dass die Streuung der VBO-Werte für die verschiedenen Core-Level-Kombinationen hauptsächlich auf die unterschiedliche Sensitivität der Core-Level bzgl. der Oberfläche von (Al,Ga)N zurückzuführen ist (Abschnitt 3.4). Aufgrund der unterschiedlichen Ausdringtiefen der Elektronen sind die 2p-Level oberflächensensitiver als die 3p- und 3d-Level (vgl. Abschnitt 3.4). Anhand der Unterschiede zwischen den Energiedifferenz von Core-Level zu VBM ΔE_{Diff} lässt sich ableiten, dass der Einfluss der oxidierten Oberfläche und der des Ionen-Ätzens auf die Ga 2p-Level etwa gleich groß ist, da ΔE_{Diff} für diese am geringsten ist. Anders ist dies bei den Ga 3d-Leveln,

für die ΔE_{Diff} wesentlich größer ist (bis zu 0,25 eV). Dies deutet auf einen geringeren Einfluss durch die Beschädigung aufgrund des Ätzen als durch das natürliche Oxid hin, was wiederum zu der Annahme führt, dass die Beschädigung durch das Ätzen nur die obersten Atomlagen betrifft. Die berechneten Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{VBM,Ga 3d}}^{\text{HSx}}$ der geätzten (Al,Ga)N-Oberflächen liegen in einem Bereich von $(17,6 \pm 0,1)$ eV (vgl. Tabelle 4.3) und damit im Bereich der Werte, die von COOK et al. [Coo03], CRAFT et al. [Cra07], WALDROP und GRANT [Wal96] und W. WEI et al. [Wei12] für GaN ermittelt wurden. Außerdem wurden die Werte $(17,02 \pm 0,90)$ eV [Mar96] und 17,2 eV [Ma96] bestimmt. W. WEI et al. [Wei12] ermittelten für β -Ga₂O₃ den Wert $\Delta E_{\text{VBM,Ga 3d}} = 17,12$ eV. Die Energiedifferenzen für die ungeätzten (Al,Ga)N-Referenzproben dieser Arbeit liegen im Bereich von $\Delta E_{\text{VBM,Ga 3d}} = (17,35 \pm 0,10)$ eV (vgl. Tabelle 4.2). Dieser Wert liegt zwar noch im Bereich der GaN-Literaturwerte, ist jedoch zu dem niedrigeren Wert von β -Ga₂O₃ verschoben. Daraus lässt sich schließen, dass das natürliche Oxid für den niedrigeren Werte $\Delta E_{\text{VBM,Ga 3d}}$ der ungeätzten (Al,Ga)N-Oberflächen verantwortlich ist.

Für Cu₂O konnten keine systematischen Unterschiede zwischen den Energiedifferenzen von Core-Level zu VBM bzw. zwischen den Core-Leveln selbst aufgrund des in situ Ar⁺-Ionen-Ätzens festgestellt werden. Die Standardabweichung ist $\leq 0,1$ eV für alle Cu₂O-Referenzproben, liegt also innerhalb der allgemeinen Messunsicherheit. Die ermittelte Differenz $\Delta E_{\text{VBM,Cu 2p}_{3/2}} = (932,06 \pm 0,09)$ eV ist in guter Übereinstimmung mit den Werten für RF-gesputtertes Cu₂O (932,12 eV [Don11]) und für elektrochemisch abgeschiedenes Cu₂O mit geprüfter Stöchiometrie $(931,97 \pm 0,10)$ eV [Bra14]. Ebenfalls für elektrochemisch abgeschiedenes Kupferoxid sind die Werte 932,55 bis 933,59 eV [Dua12] zu finden. HUANG und LIU [Hua06] ermittelten die Werte 932,47 eV, 932,64 eV und 932,98 eV für unterschiedliche Stöchiometrien, die keinem Trend folgen. Die Valenzbandspektren von HUANG und LIU [Hua06] zeigen eine vergleichsweise niedrige Energieauflösung. Daher sind die dort ermittelten Energiedifferenzen als unsicher einzustufen. Die Unterschiede in den Literaturwerten sind auf unterschiedliche Oberflächeneigenschaften und Stöchiometrien zurückzuführen.

Eine sehr interessante Beobachtung ist die Entwicklung der Valenzband-Diskontinuitäten mit der Tiefe, die im Folgenden diskutiert wird. Im Fall eines idealen Grenzübergangs ist ein paralleler Verlauf der Core-Level und somit der Valenzbandmaxima zueinander zu erwarten [Kle12b]. Eine Verschiebung der Core-Level im Grenzbereich spiegelt sich nach Gleichung (3.2) direkt in einer Verschiebung der Valenzbandmaxima am Heteroübergang wider. Daraus resultiert der Valenzband-Offset, der sich im Fall von mit der Tiefe parallel verlaufenden Valenzbandmaxima auf einen Wert festlegen würde. Dies ist jedoch nicht zu beobachten. Für alle Proben wird eine lineare Abnahme des VBOs mit zunehmender Tiefe beobachtet. Für die Proben HS00, HS07 und HS15 ist die Steigung dieses linearen Verlaufs etwa gleich groß. Die VBO-Werte fallen über einen Bereich von 6 nm um ca. 0,35 eV ab. Die Probe HS11 bildet hier eine Ausnahme. Für diese beträgt der Unterschied nur 0,22 eV. Nach KLEIN et al. [Kle12b] ist ein nicht paralleler Verlauf der Valenzbänder ein Indiz für eine Änderung der chemischen Bindungen an der Grenzfläche. Aus den Tiefenprofilen der relativen Konzentrationen (vgl. Abb. 4.17) und denen der Augerparameter (vgl. Abb. 4.21) geht hervor, dass im Grenzgebiet des Heteroübergangs neben den erwarteten Verbindungen von (Al,Ga)N und Cu₂O zusätzlich eine Ga-O-Verbindung sowie Zustände für Cu(0) und

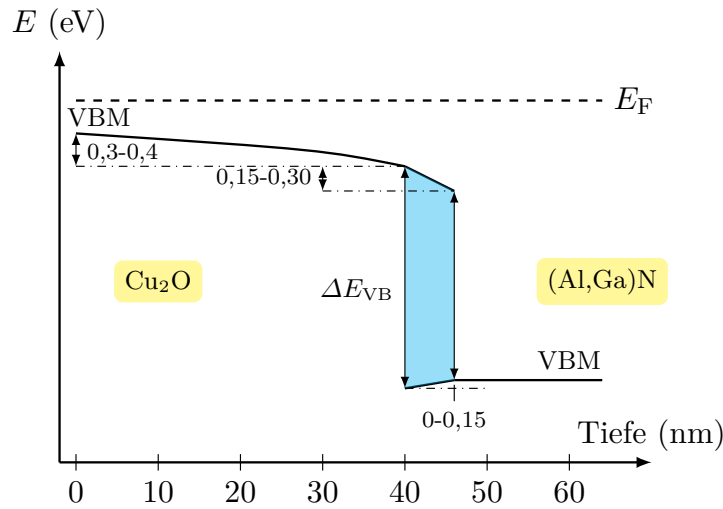


Abbildung 4.28: Verlauf des Valenzbandmaximums der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Heterostrukturen.

Cu(II) entstehen. Dies wurde für alle Heterostrukturen festgestellt. Von der $(\text{Al,Ga})\text{N}$ -Seite der Heterostruktur startend, kommt die Ga-O-Verbindung mit Beginn der Kupferoxidsignale hinzu und verschwindet am Ende des Grenzbereichs. Die relative Konzentration der Ga-O-Komponente des O 1s-Signals verläuft gleichmäßig im Grenzbereich. GARCIA et al. [Gar06] stellten fest, dass das Valenzbandmaximum von GaN mit steigendem Sauerstoff-Anteil an der Oberfläche abnimmt. Weiterhin wurde für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ ein VBO von $(1,40 \pm 0,08)$ eV mittels XPS bestimmt [Wei12] und ROBERTSON und FALABRETTI [Rob06] berechneten mit der Charge-Neutrality-Level-Methode für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ einen LBO von 0,49 eV, was einem VBO von 0,91 eV entspricht. Das Valenzband von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ liegt dementsprechend niedriger als das von GaN. Daraus ist zu schließen, dass die Ausbildung der Ga-O-Verbindung am Übergang zwischen $(\text{Al,Ga})\text{N}$ und Cu_2O an der Abnahme des VBO mit der Tiefe beteiligt ist. Die relative Konzentration der Ga-O-Komponente des Sauerstoffs zum gesamten Gallium-Signal liegt bei ca. 9 at%. Nach GARCIA et al. [Gar06] beträgt die VBM-Verschiebung bei 10 at% Sauerstoff etwa 0,05 eV. Die Ga-O-Verbindung kann somit nicht alleine für die Verschiebung im Grenzbereich verantwortlich sein. Betrachtet man die Cu- und Ga-Signale in diesem Bereich, so verschieben sich die Cu-Signale mit zunehmender Tiefe um 0,15 bis 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie. Die Ga-Signale verschieben mit steigender Tiefe zwischen 0 und 0,15 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Dazu wurde in Abb. 4.28 der Verlauf des Valenzbandmaximums für die Situation der Grenzfläche skizziert. Dies bedeutet, dass das Valenzbandmaximum von Cu_2O , das in der vorliegenden Typ II Heterostruktur oberhalb des VBM von $(\text{Al,Ga})\text{N}$ liegt, stärker nach unten verbogen wird, während das VBM von $(\text{Al,Ga})\text{N}$ teils auf einem Niveau bleibt bzw. mit zunehmender Tiefe leicht ansteigt. Die starke Verbiegung der Kupferoxid-Bänder von bis zu 0,3 eV auf einer Breite von 6 nm lässt sich nicht mit einer Bandverbiegung durch Oberflächen-Defektzustände erklären. KLEIN et al. [Kle12b] machen für diese starke Änderung auf kurzer Distanz eine Grenzflächendipolschicht, die sich aufgrund von nicht stöchiometrischen Verbindungen in der Grenzfläche ausbildet, verantwortlich. Aus den Tiefenprofilen der

Augerparameter ist bekannt, dass sich im Grenzbereich ein Cu(II)-Zustand ausbildet und vereinzelt auch die Komponente für metallisches Kupfer zu sehen ist. Die Anteile der beiden Fremdphasen sind im Vergleich zur Hauptkomponente gering, können jedoch mit verantwortlich für die starke Verbiegung der Kupferoxid-Bänder im Grenzbereich sein. Aus dem Verlauf der relativen Konzentrationen und des Augerparameters der Hauptkomponente Cu_2O lässt sich schließen, dass an der Grenzfläche zu (Al,Ga)N nicht stöchiometrische Verbindungen vorliegen, die mit wachsender Dicke des Kupferoxids abnehmen, so dass im Volumen des Cu_2O das erwartete 2:1-Verhältnis vorliegt. Es ist zu vermuten, dass die Stöchiometrie im Grenzbereich einen großen Anteil zum VBM-Verlauf des Kupferoxids beiträgt. Weiterhin ist es ebenfalls möglich, dass das elektrische Feld der polaren (Al,Ga)N-Oberfläche einen Einfluss auf die unpolare Cu_2O -Oberfläche und somit auf den Verlauf der Kupferoxid-Bänder ausübt. Aus dem Bandverlauf und der daraus resultierenden Änderung der Band-Offsets mit der Tiefe lässt sich schließen, dass der mittels RF-Sputtern hergestellte Heterogrenzübergang $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ aufgrund von Defekten durch die Stöchiometrie und Fremdphasen sowie der Polarität eine Grenzflächendipolschicht ausbildet. Eine defektreiche Grenzfläche ist wiederum verantwortlich für eine hohe Rekombinationsrate der photogenerierten Ladungsträgerpaare einer Solarzelle, wodurch die Effizienz des Bauteils sinkt.

Da die beobachtete Bandverbiegung auf der Seite des Kupferoxids größer ist als die Streuung der Energieunterschiede $\Delta E_{\text{VBM,CL}} (\leq 0,1 \text{ eV})$ der ungeätzten und geätzten Cu_2O -Schichten, ist der Einfluss durch das Ionen-Ätzen zur Erstellung des Tiefenprofils im Vergleich zu dem Einfluss des RF-Sputterns bei der Herstellung der Heterostruktur auf den Valenzbandverlauf (vgl. Abb. 4.28) als geringer einzuschätzen.

Die berechneten Band-Diskontinuitäten für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit den Al-Konzentrationen 0 %, 7 %, 11 % und 15 % sind in Abb. 4.29 noch einmal in einem größeren Bereich für x vergleichend dargestellt. Für die Entwicklung der Band-Diskontinuitäten zwischen den Nitrid-Halbleitern GaN und AlN verwenden VURGAFTMAN und J. R. MEYER [Vur03] ein lineares Verhalten für die VBOs und eine quadratische Gleichung für die LBOs. Die quadratische Funktion hat die Form:

$$\Delta E(A_{1-x}B_x) = (1 - x)\Delta E(A) + x\Delta E(B) - x(1 - x)C \quad (4.3)$$

ΔE entspricht entweder ΔE_{VB} oder ΔE_{LB} . $\Delta E(A)$ ist der interpolierte Band-Offset bei $x = 0$ und $\Delta E(B)$ der extrapolierte bei $x = 1$ mit x als Aluminiumgehalt. Da laut VURGAFTMAN und J. R. MEYER [Vur03] keine Informationen über ein quadratisches Verhalten des Valenzbands zwischen GaN und AlN vorliegen, wird der Biege-Parameter $C = 0,7$, der aus dem Bandlückenverhalten bekannt ist, vollständig auf die Form des Leitungsbands angewendet, was auf die Substitution der Kationen in (Al,Ga)N zurückgeführt wird. Diese Annahme wurde hier zunächst ebenfalls getroffen. Die Anpassung für eine derartige Situation ist in Abb. 4.29 anhand der durchgezogenen Linien dargestellt. Vergleichend wurde die umgekehrte Annahme getroffen und eine quadratische Anpassung der VBOs mit dem Biege-Parameter $C = 0,7$ sowie eine lineare Anpassung der LBOs vorgenommen. Diese Situation ist in Abb. 4.29 mittels der gestrichelten Linien dargestellt. Die aus den Anpassungen ermittelten Band-Offset-Werte für $x = 0$ und $x = 1$

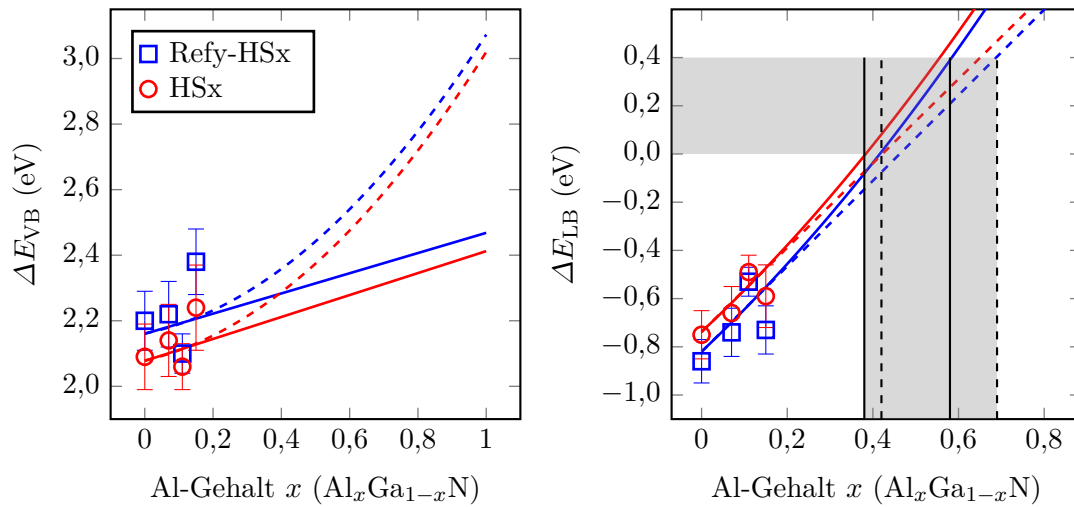


Abbildung 4.29: Valenz- (links) und Leitungsband-Diskontinuitäten (rechts) der Proben HS00 - HS15. Es wurden zwei unterschiedliche Anpassungsmodelle angewandt: Biegeverhalten der LBOs (durchgezogene Linien) und Biegeverhalten der VBOs (gestrichelte Linien).

sowie deren Differenz sind den Tabellen 4.6 und Tabelle 4.7 zu entnehmen. Für Wurtzit GaN/AlN wurden mittels XPS die VBOs $(0,70 \pm 0,24)$ eV [Mar96], $(1,36 \pm 0,07)$ eV [Wal96] und 0,5 bis 0,8 eV [Kin98] bestimmt. S.-H. WEI und ZUNGER [Wei98] berechneten mit einer *LDA*-Methode (relativistisch, alle Elektronen, linearisierte ebene Wellen) für II-VI-Oxide und III-V-Nitride die natürlichen Valenzband-Diskontinuitäten unter Berücksichtigung der *p* – *d*-Kopplung (Abstoßung) der Anion-*p*- und Kation-*d*-Level. Aus diesen Berechnungen ergibt sich für GaN/AlN der VBO $\Delta E_{VB} = 0,8$ eV. Dies bedeutet, dass das Valenzbandmaximum von AlN unterhalb von GaN liegt. Unter der Annahme, dass die Transitivität der Band-Offsets gültig ist, lässt sich die Differenz $\Delta E_{VB}(x = 1) - \Delta E_{VB}(x = 0)$ von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit dem VBO für GaN/AlN vergleichen. Aus der linearen Anpassung ergeben sich für $\Delta E_{VB}(x = 1) - \Delta E_{VB}(x = 0)$ die Werte $(0,31 \pm 1,42)$ eV und $(0,33 \pm 0,82)$ eV (vgl. Tabelle 4.7), die unterhalb des von VURGAFTMAN und J. R. MEYER [Vur03] als vertrauenswürdig eingestuften Werts $\Delta E_{VB} = 0,8$ eV für GaN/AlN liegen. Auch sind sie kleiner als der niedrigste Wert von S. W. KING et al. [Kin98] mit $\Delta E_{VB} = 0,5$ eV für GaN/AlN. Die Differenzen der VBOs aus der quadratischen Anpassung, bei der das untypische Biegeverhalten im Valenzband angenommen wurde, liegen mit $(0,91 \pm 1,28)$ eV bzw. $(0,94 \pm 0,74)$ eV wider Erwarten näher an dem Wert für GaN/AlN von 0,8 eV. Es ist anzumerken, dass die extrapolierten Werte eine große Unsicherheit besitzen. Dies ist hauptsächlich auf die Werte der Probe HS11 zurückzuführen, da sie vom allgemeinen Trend abweichen. Die Ergebnisse der Anpassung an die Band-Diskontinuitäten der geätzten (Al,Ga)N-Oberflächen (HSx) zeigen eine geringere Unsicherheit als die der Daten, die mit den ungeätzten (Al,Ga)N-Referenzen (Refy-HSx) ermittelt wurden. Sie ist wiederum auf die Werte des VBOs und LBOs von Probe HS11 zurückzuführen, da diese für die HSx-Daten nicht so stark vom Trend abweichen (vgl. Abb. 4.29 links). Für die interpolierten VBO- und LBO-Werte hingegen ist im Bereich des Al-Gehalts von 0 bis 15 % kaum ein Unterschied

für beide Anpassungsvarianten zu erkennen. Die extrapolierten Band-Diskontinuitäten zeigen erst für Al-Konzentrationen $x \geq 0,5$ deutliche Unterschiede.

In Abb. 4.29 (rechts) sind die beiden Anpassungsvarianten der Leitungsband-Offsets zu sehen. Der Bereich zwischen 0 bis 0,4 eV von ΔE_{LB} ist grau hervorgehoben. Anhand einer Simulation von K. P. HERING [Her16] für den Verlauf der Parameter Effizienz, Füllfaktor, Kurzschlussstrom und offene Klemmspannung in Abhängigkeit vom Leitungsband-Offset (vgl. Abschnitt 2.1.4 und Abb. 2.8(c)) wurde dieser Bereich als ideal für die Energieumwandlung einer $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ -Solarzelle eingeschätzt. Vergleichbare Ergebnisse wurden ebenfalls von BRANDT et al. [Bra14] erzielt. Weiterhin zeigen die U-I-Kennlinien von Prototypen dieser Solarzellen, dass die offene Klemmspannung mit steigendem Aluminiumgehalt zunimmt [Her14], was konform mit dem in Abb. 4.29 erkennbaren Trend der Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten ist. Wenn der Betrag des LBO schneller sinkt als der des VBO wächst, erhöht sich das built-in Potential und damit die offene Klemmspannung. Aufgrund der Datenlage kann das Biegeverhalten im LBO von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ weder bestätigt noch widerrufen werden. Daher wird für die folgende Betrachtung die Extrapolation der LBOs beider Anpassungsvarianten zu Rate gezogen. Um den idealen Bereich und somit angegliche Leitungsbander oder eine Typ I Heterostruktur zu erreichen, ist ein Aluminiumgehalt von mindestens $x = 0,38$ bzw. $x = 0,42$ notwendig. Am Ende des idealen Bereichs bei $\Delta E_{LB} = 0,4$ eV beträgt der Al-Gehalt $x = 0,58$ bzw. $x = 0,69$. In Abb. 4.29 rechts sind die Bereiche für die ideale Lage der Leitungsbander für die jeweilige Anpassungsvariante anhand der senkrechten schwarzen Linien markiert. Die durchgezogenen Linien schließen den Bereich für die quadratische Anpassung mit Biegeverhalten und die gestrichelten Linien

Tabelle 4.6: Interpolierte und extrapolierte Band-Diskontinuitäten aus der quadratischen Anpassung über Gleichung (4.3), Energien in (eV).

	$\Delta E(x = 0)$	$\Delta E(x = 1)$	Differenz
VBO Refy-HSx	$2,16 \pm 0,14$	$3,07 \pm 1,26$	$0,91 \pm 1,28$
VBO HSx	$2,08 \pm 0,08$	$3,02 \pm 0,74$	$0,94 \pm 0,74$
LBO Refy-HSx	$-0,82 \pm 0,14$	$1,56 \pm 1,30$	$2,38 \pm 1,31$
LBO HSx	$-0,74 \pm 0,08$	$1,62 \pm 0,78$	$2,36 \pm 0,78$

Tabelle 4.7: Interpolierte und extrapolierte Band-Diskontinuitäten aus der linearen Anpassung nach $\Delta E = m \cdot x + \Delta E(x = 0)$, Energien in (eV).

	m	$\Delta E(x = 0)$	$\Delta E(x = 1)$	Differenz
VBO Refy-HSx	$0,31 \pm 1,39$	$2,16 \pm 0,14$	$2,47 \pm 1,41$	$0,31 \pm 1,42$
VBO HSx	$0,33 \pm 0,82$	$2,08 \pm 0,08$	$2,41 \pm 0,82$	$0,33 \pm 0,82$
LBO Refy-HSx	$1,77 \pm 1,40$	$-0,82 \pm 0,14$	$0,95 \pm 1,41$	$1,77 \pm 1,42$
LBO HSx	$1,75 \pm 0,84$	$-0,74 \pm 0,08$	$1,01 \pm 0,84$	$1,75 \pm 0,85$

den Bereich für die lineare Anpassung ein. Nach BOGUSLAWSKI und BERNHOLC [Bog97] ist eine n-Typ Dotierung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit Silizium bis $x = 0,6$ möglich. Damit wären für den erforderlichen Aluminiumgehalt von mindesten $x = 0,38$ bzw. $x = 0,42$ eine n-Typ Dotierung und somit ein pn-Heteroübergang für die ideale Bandanpassung realisierbar.

Die in dieser Arbeit ermittelten Band-Offsets für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ $\Delta E_{\text{VB}} = (2,20 \pm 0,09)$ eV bzw. $(2,09 \pm 0,10)$ eV und $\Delta E_{\text{LB}} = (-0,86 \pm 0,09)$ eV bzw. $(-0,75 \pm 0,10)$ eV sind größer, als die zuvor in KRAMM et al. [Kra12] bestimmten Werte von $\Delta E_{\text{VB}} = 1,47$ eV und $\Delta E_{\text{LB}} = -0,24$ eV mit einer abgeschätzten Unsicherheit von 0,2 bis 0,4 eV. Es existieren bis heute keine weiteren experimentell ermittelten Valenzband-Diskontinuitäten für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ oder $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AlN}$ in der Fachliteratur. Zum Vergleich werden daher berechnete Band-Offsets sowie Werte für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ und GaN/ZnO unter der Annahme der Transitivität der Band-Diskontinuitäten herangezogen. ROBERTSON und CLARK [Rob11] berechneten für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ die Werte $\Delta E_{\text{VB}} = 1,4$ eV und $\Delta E_{\text{LB}} = -0,3$ eV, die in guter Übereinstimmung mit den in KRAMM et al. [Kra12] ermittelten Band-Offsets sind. Von den gleichen Autoren wurden für GaN/ZnO die Werte $\Delta E_{\text{VB}} = 1,0$ eV und $\Delta E_{\text{LB}} = 0,8$ eV berechnet. Nach S.-H. WEI und ZUNGER [Wei98] liegen die natürlichen VBOs von GaN und ZnO bei $-0,72$ eV und -1 eV. Über die Transitivität der Band-Diskontinuitäten ergibt sich daraus ein VBO von 2,1 eV für $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den eigenen ermittelten Werten für die VBOs überein. Für GaN/ZnO finden sich VBOs im Bereich von 0,1 bis 1,0 eV [Hon01; Pez05; You10]. Die Unterschiede werden durch die Ausbildung einer Grenzflächendipolschicht aufgrund der spontanen Polarität zwischen GaN und ZnO am Grenzübergang begründet. Die Werte der unterschiedlichen Autoren variieren in einem großen Bereich. Sowohl die ermittelten Werte dieser Arbeit als auch die zuvor ermittelten Werte aus KRAMM et al. [Kra12] liegen in dem Bereich der Vergleichswerte aus der Literatur unter der Annahme der Transitivität der Band-Diskontinuitäten.

K. P. HERING [Her16] bestimmte anhand von temperaturabhängigen Messungen der offenen Klemmspannung V_{OC} den Leitungsband-Offset von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$ -Solarzellen. Dazu führte der Autor eine linearer Extrapolation der gemessenen V_{OC} -Werte durch. Anhand von $V_{\text{OC}}(T = 0\text{ K}) = 1,13$ eV und der Bandlückenenergie von Cu_2O $E_{\text{g}}(T = 0\text{ K}) = 2,17$ eV berechnete er den Leitungsband-Offset von $-1,04$ eV (ohne Angabe der Unsicherheit). Dieser LBO-Wert weicht von den selbst ermittelten LBO-Werten für die Probe HS11 von $(-0,53 \pm 0,06)$ eV bzw. $(-0,49 \pm 0,07)$ eV um ca. 0,5 eV ab. Der Autor trifft zur Berechnung des LBO die Annahme, dass der $V_{\text{OC}}(T = 0\text{ K})$ -Wert, welcher sich aus der Differenz der Quasi-Ferminiveaus bei $T = 0\text{ K}$ ergibt, dem Abstand zwischen dem Valenzbandmaximum von Kupferoxid und dem Leitungsbandminimum von $(\text{Al,Ga})\text{N}$ entspricht. Die Quasi-Ferminiveaus liegen bei $T = 0\text{ K}$ zwischen den Donatoren und dem LBM im Falle von $(\text{Al,Ga})\text{N}$ und zwischen den Akzeptoren und dem VBM im Falle von Cu_2O . Bei den flachen Donatoren des Siliziums in $(\text{Al,Ga})\text{N}$ ist der energetische Unterschied zwischen der Lage des Quasi-Ferminiveaus und dem LBM vernachlässigbar und die Annahme des Autors gerechtfertigt. Die Akzeptoren in Kupferoxid liegen bei 0,3 eV [Her16]. Somit beträgt der Energieunterschied zwischen der Lage des Quasi-Ferminiveaus und des VBM 0,15 eV (bei $T = 0\text{ K}$) und im Falle der Kompensation 0,3 eV, welche bei den angegebenen Ladungsträgerkonzentrationen von 10^{16} cm^{-3} nicht ausgeschlossen werden kann. Im Fall der Kompensation ändert sich der von K. P. HERING [Her16] abgeschätzte

LBO-Wert zu $-0,7$ eV. Dieser Wert liegt im Bereich der eigenen ermittelten Werte. Der direkte Vergleich mit der Probe HS11 zeigt weiterhin einen Unterschied von $0,2$ eV, welcher auf die Abweichung der Probe HS11 vom allgemeinen Trend der VBOs und auf die allg. Messunsicherheit zurückzuführen ist.

Ein Vergleich der Daten aus KRAMM et al. [Kra12] und dieser Arbeit zeigt, dass sich die Energiedifferenz für $\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3p_{3/2}}$ um 1 eV und $\Delta E_{\text{VBM,Cu } 3p_{3/2}}$ um $0,3$ eV unterscheiden, woraus der Unterschied in den Band-Diskontinuitäten resultiert. Die deutliche Abweichung für $\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3p_{3/2}}$ ist auf die niedrigere Auflösung der Valenzbandspektren aus KRAMM et al. [Kra12] und die dadurch nicht aufzulösende Schulterstruktur in der Valenzbandkante von Galliumnitrid zurückzuführen. Durch die Verwendung eines anderen XPS-Instruments wurde die energetische Auflösung sowie die Datendichte der Experimente im Vergleich zu KRAMM et al. [Kra12] signifikant erhöht. Zudem führten eine genauere VBM-Bestimmung sowie eine Verbesserung der systematischen Analyse des Grenzflächengebiets zu geringeren Unsicherheiten der ermittelten Band-Diskontinuitäten. Zusätzlich konnte ein umfassenderes Bild des Grenzflächenbereichs aufgrund der verbesserten Datenanalyse gezeichnet werden.

In Abb. 4.30 ist die Lage der Valenz- und Leitungsbänder von Aluminium-Galliumnitrid zu Kupfer(I)-Oxid in einem Banddiagramm zusammenfassend dargestellt. Dazu wurden die Daten der geätzten (Al,Ga)N-Oberflächen verwendet, da diese im Vergleich zu den Daten der ungeätzten Oberflächen eine geringere Abweichung zu der Anpassung und die Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{VBM,Ga } 3d}$ eine besserer Übereinstimmung mit den Literaturwerten aufweisen. Das Valenzband von Kupferoxid wurde auf $E = 0$ eV festgelegt und die Lage der Bänder von (Al,Ga)N relativ dazu angeordnet. Für (Al,Ga)N sind jeweils zwei Bandlinien aufgetragen, wobei die schwarzen Linien den ermittelten Werten und die roten Linien den interpolierten Werten entsprechen. Des Weiteren sind die Ergebnisse von BRANDT et al. [Bra14] für die Bandlagen von Zinkoxysulfid ZnO_xS_y und Galliumoxid Ga_2O_3 sowie Zinkoxid ZnO [Kra12] und Indiumoxid In_2O_3 [Don11] zu Cu_2O zum Vergleich hinzugefügt worden. Die in Abb. 4.30 dargestellten Werte sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Es ist zu sehen, dass für die Legierungen von Zinkoxid mit Schwefel für einen prozentualen Anteil von $S > 70\%$ ein Angleichen der Leitungsbänder möglich ist. BRANDT et al. [Bra14] sehen $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ als vielversprechendes Fenstermaterial für eine Kupferoxidsolarzelle und nennen Al, Ga und F als mögliche Dotierkandidaten. Es sei noch angemerkt, dass die Autoren den Überschuss an Anionen auf einen zusätzlichen Einbau von Hydroxid und Sauerstoff aufgrund der Herstellung mittels ALD (atomic layer deposition) zurückführen. Nach KRONENBERGER [Kro13] ist eine Dotierung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ mittels Wasserstoff möglich, wobei messbare elektrische Leitfähigkeiten bis $x \approx 0,80$ nachgewiesen wurden. Der Autor konnte weiterhin feststellen, dass mit zunehmender Schwefel-Konzentration der spezifische Widerstand ansteigt und gleichzeitig die Ladungsträgerzahl und Beweglichkeit sinken. Im Bereich $S = 20$ bis 40% fällt die Ladungsträgerkonzentration n von 10^{20} auf 10^{18} cm^{-3} und bis $S = 80\%$ auf 10^{15} cm^{-3} ab. Eine n-Typ Dotierung für hohe Schwefelkonzentrationen scheint somit möglich zu sein, jedoch wirkt sich die sinkende Leitfähigkeit negativ auf die Effizienz der Solarzelle aus. PERSSON et al. [Per06] stellten für $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ein deutlich nicht lineares Verhalten für die Entwicklung des Valenz- und Leitungsbands mit steigender Schwefelkonzentration fest, wobei sich erst für $x \geq 0.9$ eine Änderung des Leitungsbands ergibt und sich bis zu dieser Schwefelkonzentration ausschließlich das Valenzband än-

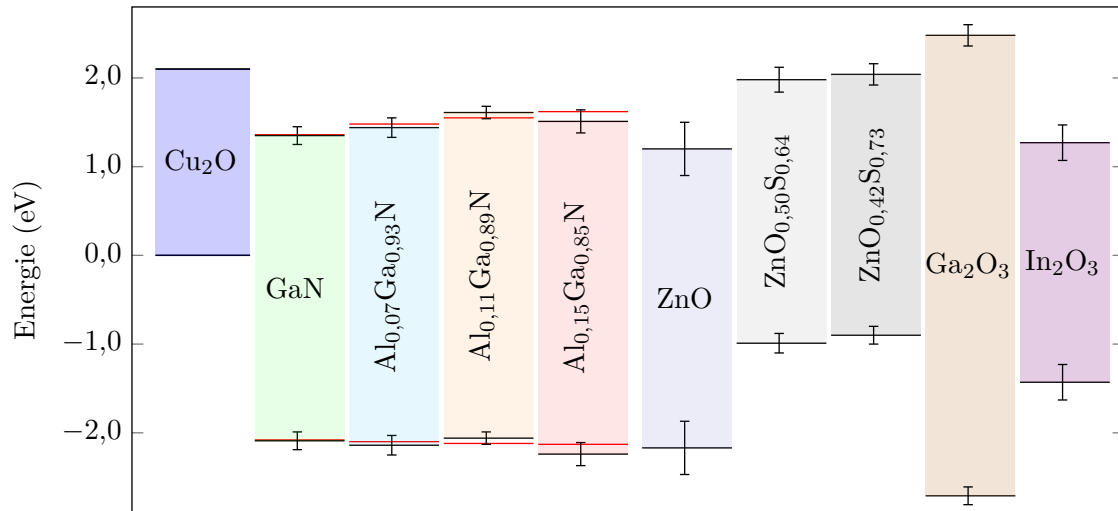


Abbildung 4.30: Banddiagramm der Leitungs- und Valenzbänder von (Al,Ga)N sowie Zn(O,S) und Ga₂O₃ [Bra14], ZnO [Kra12] und In₂O₃ [Don11] zu Cu₂O. Die schwarzen Linien der (Al,Ga)N-Bänder entsprechen den original HSx-Daten und die roten Linien den interpolierten HSx-Daten.

dert, was letztlich zur Kompensation der n-Leitung mit steigendem Schwefelgehalt führt. Die ist nicht konform mit der Entwicklung, die für die Band-Offsets der Cu₂O/ZnO_xS_y Heterostrukturen von BRANDT et al. [Bra14] zu beobachten ist. Die effektivsten Kupferoxidsolarzellen mit einer Effizienz von 6,1 % von MINAMI et al. [Min15] basieren auf einer Cu₂O/Ga₂O₃-Heterostruktur. Galliumoxid scheint ebenfalls ein vielversprechendes Fenstermaterial zu sein. Das Leitungsband von Galliumoxid liegt mit $\Delta E_{VB} = 0,38$ eV etwas oberhalb des Leitungsbands von Kupferoxid und am oberen Rand des idealen Bereichs. Eine Legierung mit Indiumoxid könnte zu einem Angleichen der Leitungsbander führen und evtl. die Effizienz der Solarzellen weiter steigern. Für Aluminium-Galliumnitrid liegt der zu empfehlende Al-Gehalt von $x = 0,38$ bzw. $x = 0,42$, der zum Angleichen der Leitungsbander nötig ist, im Bereich der n-Dotierbarkeit [Bog97]. Somit ist es denkbar, dass sich (Al,Ga)N mit dem entsprechenden Al-Gehalt ebenfalls als vielversprechendes Fenstermaterial erweist. Es wurden auch erste Versuche zur Herstellung von Cu₂O/(Al,Mg,Zn)O-Heterostrukturen unternommen, da (Al,Mg,Zn)O ebenfalls das Potential als Fenstermaterial einer Kupferoxidsolarzelle besitzt. Dabei wird Magnesium verwendet um die Lage des Leitungsbands von ZnO zu erhöhen und ein kleiner Anteil Aluminium, um die Leitfähigkeit zu verbessern [Wan09]. Die ermittelten Band-Offsets von zwei Cu₂O/(Al,Mg,Zn)O-Heterostrukturen sind in Anhang B aufgeführt.

Anhand der erzielten und diskutierten Ergebnisse lässt sich (Al,Ga)N in das Gesamtbild der potentiellen Fenstermaterialien für Kupferoxidsolarzellen einordnen. Die Bandlagen zeigen, dass (Al,Ga)N ein vielversprechender Kandidat neben Galliumoxid ist. Um das gesamte Potential von (Al,Ga)N im Bezug auf Kupferoxidsolarzellen voll auszuschöpfen, bedarf es weiterer Untersuchungen der Band-Diskontinuitäten und der elektrischen Eigenschaften im empfohlenen Al-Bereich.

Tabelle 4.8: Original und interpolierte Band-Diskontinuitäten der geätzten (Al,Ga)N-Schichten sowie die Werte für Zn(O,S) und Ga₂O₃ [Bra14], ZnO [Kra12] und In₂O₃ [Don11] zu Cu₂O.

	VBO (eV)	LBO (eV)
GaN (HSx)	$2,09 \pm 0,10$	$-0,75 \pm 0,10$
Al _{0,07} Ga _{0,93} N (HSx)	$2,14 \pm 0,11$	$-0,66 \pm 0,11$
Al _{0,11} Ga _{0,89} N (HSx)	$2,06 \pm 0,07$	$-0,49 \pm 0,07$
Al _{0,15} Ga _{0,85} N (HSx)	$2,24 \pm 0,13$	$-0,59 \pm 0,13$
GaN (HSx interpoliert)	2,08	-0,74
Al _{0,07} Ga _{0,93} N (HSx interpoliert)	2,10	-0,62
Al _{0,11} Ga _{0,89} N (HSx interpoliert)	2,12	-0,55
Al _{0,15} Ga _{0,85} N (HSx interpoliert)	2,13	-0,48
ZnO [Kra12]	2,17	-0,97
ZnO _{0,50} S _{0,64} [Bra14]	$0,99 \pm 0,10$	$-0,12 \pm 0,14$
ZnO _{0,42} S _{0,73} [Bra14]	$0,90 \pm 0,10$	$-0,06 \pm 0,12$
Ga ₂ O ₃ [Bra14]	$2,71 \pm 0,10$	$+0,38 \pm 0,12$
In ₂ O ₃ [Don11]	$1,43 \pm 0,20$	$-0,83 \pm 0,20$

KAPITEL 5

Zusammenfassung

Die Lage der Leitungsbänder zwischen einem Fenstermaterial und dem Kupferoxidabsorber ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz einer Kupferoxidsolarzelle. Daher ist die genaue Bestimmung der Band-Diskontinuitäten von großem Interesse. (Al,Ga)N wird als vielversprechendes Fenstermaterial zum Erreichen angeglicherer Leitungsbänder in betracht gezogen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Band-Diskontinuitäten zwischen Kupferoxid und Aluminium-Galliumnitrid mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt.

Ausgehend von den Ergebnissen eigener vorangegangener Untersuchungen zu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ und $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ mit den ermittelten Leitungsband-Diskontinuitäten 0,24 und 0,97 eV [Kra12] wurde ein Angleichen der Leitungsbänder zwischen Cu_2O und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ für eine Al-Konzentration zwischen 7 und 15 % abgeschätzt. Allerdings muss Apparatur-bedingt eine große Unsicherheit für die ermittelten Band-Diskontinuitäten aus den vorangegangenen Untersuchungen zwischen 0,2 und 0,4 eV angenommen werden.

Um die Unsicherheit der in der Voruntersuchung ermittelten Band-Diskontinuitäten (0,2 - 0,4 eV) zu minimieren, wurde eine systematische Vorgehensweise zur Durchführung der XPS-Messungen und zur Analyse der Valenzband-Offsets mittels XPS entwickelt. Dazu wurden die Parameter der XPS-Messungen, des in situ Ionen-Ätzens und die Methode zur Identifikation des Grenzflächenbereichs der Heterostruktur optimiert. Weiterhin wurde ein anderes XPS-Instrument (PHI VersaProbe) verwendet, dass ein höheres Auflösungsvermögen besitzt.

Das Valenzbandmaximum (VBM) stellt den Faktor mit der größten Unsicherheit bei der Bestimmung der Valenzband-Diskontinuitäten dar. Die übliche Anpassungsmethode mittels zweier linearer Funktionen kann zu erheblichen Abweichungen führen, schon durch die rein subjektive Wahl des anzupassenden Datenbereichs. Mit Hilfe einer komplementären Fehlerfunktion wurde eine höhere Objektivität bei der Anpassung des VBMs und damit eine wesentlich niedrigere Unsicherheit im Bereich von $\leq 0,05$ eV erzielt.

Die Positionen der Core-Level sowie die Intensitätsverhältnisse wurden anhand in sich konsistenter Anpassungsmodelle, deren Parameter innerhalb physikalisch definierter Bereiche optimiert wurden, bestimmt. Dazu wurden Untergrundkorrekturen und synthetische Funktionen sowie selbsterstellte Linienformen aus Vergleichsspektren verwendet.

Zur weiteren Minimierung der Gesamtunsicherheit des Valenzband-Offsets konnte die Permutation verschiedener Core-Level und die Methoden der deskriptiven Statistik erfolgreich eingesetzt werden. Die beobachtete Streuung und der Verlauf der Valenzband-Diskontinuitäten im Grenzbereich wurde auf die Einflüsse der Elektronenausdringtiefe, der Oberflächenbeschaffenheit von (Al,Ga)N sowie der resultierenden Bandverbiegungen, der Breite des Grenzbereichs, von Fremdphasen und nicht stöchiometrischem Kupferoxid zurückgeführt. Im Extremfall betrug die Streuung bis zu 0,6 eV zwischen den ermittelten Band-Diskontinuitäten am Anfang und am Ende des Grenzbereichs.

Des Weiteren wurden die relativen Konzentrationen und die Augerparameter aus den Analysedaten berechnet. Anhand der Augerparameter konnten die unterschiedlichen Verbindungen der Haupt- und Nebenkomponten zugeordnet werden. Der Tiefenverlauf der berechneten Daten brachte zusätzliche Informationen über im Grenzflächenbereich der Heterostruktur entstehende Fremdphasen von Ga-O, Cu(II) und metallischem Kupfer und die Auswirkung des Ionen-Ätzens auf die (Al,Ga)N-Oberfläche (Ga red.-Komponente).

Der Einfluss des natürlichen Oxids, welches sich auf der (Al,Ga)N-Oberfläche bildet bzw. des Ionen-Ätzens wurde analysiert und die daraus resultierenden Veränderungen der Energiedifferenzen zwischen den Core-Levels und dem VBM sowie die damit verbundenen Änderungen der Valenzband-Diskontinuitäten berechnet. Zusätzlich wurde mittels winkelabhängiger Messungen die Dicke der natürlichen Oxid-Schicht auf GaN abgeschätzt. Außerdem konnten die quantitativen Unterschiede zwischen den ungeätzten und geätzten (Al,Ga)N-Oberflächen anhand einer Tiefenkorrektur und der Bedeckungsschicht erklärt werden. Dabei handelte es sich um Unterschiede des Gallium-Gehalts in den $2p$ - und $3d$ -Levels an der ungeätzten Oberfläche, die bei den geätzten Schichten nicht zu beobachten waren.

Abschließend konnte ein Bild des Valenzbandverlaufs im Grenzbereich der Heterostruktur gezeichnet werden, das eine stärkere Änderung des VBMs auf der Kupferoxidseite zeigt, was hauptsächlich auf eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung sowie die entstehenden Fremdphasen der Ga-O- und Cu(II)-Verbindungen sowie evtl. auch auf metallische Kupferausfälle an der Grenzfläche zurückzuführen ist.

Im Vergleich zu den zuvor ermittelten VBO-Werten von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ liegen die in dieser Arbeit ermittelten VBO-Werte für GaN um ca. 0,6 eV höher. Dies ist hauptsächlich auf die höhere Genauigkeit der bestimmten Werte, welche auf eine höhere Energieauflösung des verwendeten XPS-Instruments, eine höhere Datendichte und Qualität sowie eine niedrigere Unsicherheit der VBM-Bestimmung zurückzuführen ist.

Um die Entwicklung der Band-Diskontinuitäten mit der Al-Konzentration zu bestimmen, wurden die ermittelten Daten der Band-Offsets mit linearen und quadratischen Funktionen, letztere unter der Annahme des Biege-Parameters $C = 0,7$, angepasst. Das erwartete Biegeverhalten des LBOs kann aufgrund der niedrigen Datenlage weder bestätigt noch dementiert werden. Anhand der Extrapolation des LBOs lässt sich das Angleichen der Leitungsbänder von Cu_2O und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit einer Al-Konzentration von ca. $x = 0.38$ bzw. $x = 0.42$ erreichen. Eine n-Typ Dotierung von (Al,Ga)N mit Silizium ist bis zu einem Al-Gehalt von $x = 0,6$ möglich [Bog97] und damit auch die Realisierung einer pn-Heterostruktur.

Die vorgestellte systematische Vorgehensweise zur Bestimmung der Band-Diskontinuitäten wurde erfolgreich etabliert. Mögliche Erweiterungen der hier angewandten Methode beinhalten die Anpassung des Valenzbands mittels theoretisch berechneter Zustandsdichten gefaltet mit einer Gaußfunktion (VBDOS) sowie die Entwicklung eines Kontaktierungskonzepts zu einer homogenen Kontaktierung bzw. Vermeidung von Aufladungen während der Erstellung des Tiefenprofils bei nicht neutralisierten Messungen. Des Weiteren sollten Untersuchungen bzgl. des Einflusses verschiedener Ionen-Beschleunigungsspannungen auf den Verlauf der Bänder in der Grenzflächenregion durchgeführt werden, um die Stärke des Ätzeffekts bestimmen zu können. Dies war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar. Für die verwendete Beschleunigungsspannung von 500 V wurde der Einfluss des Ionen-Ätzens auf den Bandverlauf im Grenzbereich geringer als der des RF-Sputterns zur Herstellung des Grenzflächenübergangs eingeschätzt.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die in dieser Arbeit entwickelte experimentelle Methodik und verbesserte Analyse zur Bestimmung der Valenzband-Diskontinuitäten erfolgreich bei $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Al,Ga})\text{N}$ -Heterostrukturen angewandt werden konnte und dass eine umfassende Analyse des Grenzbereichs sowie niedrige Unsicherheiten der ermittelten Band-Offsets erzielt werden konnten.

Literatur

- [Abs88] G. ABSTREITER, U. PRECHTEL, G. WEIMANN und W. SCHLAPP: „Internal Photoemission in GaAs/Al_xGa_{1-x}As Heterostructures“. *Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions*. Springer, (1988), S. 167–172 (siehe S. 18).
- [And62] R. ANDERSON: „Experiments on Ge-GaAs heterojunctions“. *Solid-State Electronics*, (1962), Bd. 5(5), S. 341–351 (siehe S. 15).
- [Ant77] E. ANTONIDES, E. C. JANSE und G. A. SAWATZKY: „LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splittings, and effective Coulomb interaction“. *Physical Review B*, (1977), Bd. 15(4), S. 1669–1679 (siehe S. 31, 61).
- [Arn84] D. ARNOLD, A. KETTERSON, T. HENDERSON, J. KLEM und H. MORKOÇ: „Determination of the valence-band discontinuity between GaAs and (Al,Ga)As by the use of p^+ -GaAs-(Al,Ga)As- p^- -GaAs capacitors“. *Applied Physics Letters*, (1984), Bd. 45(11), S. 1237–1239 (siehe S. 18).
- [Bar47] J. BARDEEN: „Surface States and Rectification at a Metal Semiconductor Contact“. *American Physical Society Journals Archiv*, (1947), Bd. 71(10), S. 717–727 (siehe S. 17).
- [Bat86] J. BATEY und S. L. WRIGHT: „Energy band alignment in GaAs:(Al,Ga)As heterostructures“. *Surface Science*, (1986), Bd. 174(1), S. 320–323 (siehe S. 18).
- [Bat85] J. BATEY, S. L. WRIGHT und D. J. DiMARIA: „Energy band gap discontinuities in GaAs:(Al,Ga)As heterojunctions“. *Journal of Applied Physics*, (1985), Bd. 57(2), S. 484–487 (siehe S. 18).
- [Bie10] M. C. BIESINGER, L. W. M. LAU, A. R. GERSON und R. S. C. SMART: „Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn“. *Applied Surface Science*, (2010), Bd. 257(3), S. 887–898 (siehe S. 49).
- [Bog97] P. BOGUSLAWSKI und J. BERNHOLC: „Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN“. *Physical Review B*, (1997), Bd. 56(15), S. 9496–9505 (siehe S. 34, 93, 95, 99).
- [Bou01] V. BOUGROV, M. E. LEVINSHTAIN, S. L. RUMYANTSEV und M. S. SHUR: *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, (2001). 220 S. (siehe S. 34).

- [Bra14] R. E. BRANDT, M. YOUNG, H. H. PARK, A. DAMERON, D. CHUA, Y. S. LEE, G. TEETER, R. G. GORDON und T. BUONASSISI: „Band offsets of n-type electron-selective contacts on cuprous oxide (Cu₂O) for photovoltaics“. *Applied Physics Letters*, (2014), Bd. 105(26), S. 263901 (siehe S. [2](#), [88](#), [92](#), [94–96](#)).
- [Bri83] D. BRIGGS und M. P. SEAH: *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Bd. 6. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, (1983). 533 S. (siehe S. [23](#), [28](#), [30](#), [59](#), [84](#)).
- [Cap87] F. CAPASSO und G. MARGARITONDO: *Heterojunction band discontinuities: physics and device applications*. North-Holland, (1987) (siehe S. [17](#)).
- [Car87] M. CARDONA und N. E. CHRISTENSEN: „Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors“. *Physical Review B*, (1987), Bd. 35(12), S. 6182–6194 (siehe S. [17](#)).
- [Chr88a] N. E. CHRISTENSEN: „Dipole effects and band offsets at semiconductor interfaces“. *Physical Review B*, (1988), Bd. 37(9), S. 4528–4538 (siehe S. [17](#)).
- [Chr88b] N. E. CHRISTENSEN: „Possibility of heterostructure band offsets as bulk properties: transitivity rule and orientation effects“. *Physical Review B*, (1988), Bd. 38(17), S. 12687–12690 (siehe S. [17](#)).
- [Cla86] L. M. CLAESSEN, J. C. MAAN, M. ALTARELLI, P. WYDER, L. L. CHANG und L. ESAKI: „Pressure Dependence of Band Offsets in an InAs-GaSb Superlattice“. *Physical Review Letters*, (1986), Bd. 57(20), S. 2556–2559 (siehe S. [18](#)).
- [Coo03] T. E. COOK, C. C. FULTON, W. J. MECOUCH, R. F. DAVIS, G. LUCOVSKY und R. J. NEMANICH: „Band offset measurements of the Si₃N₄/GaN (0001) interface“. *Journal of Applied Physics*, (2003), Bd. 94(6), S. 3949–3954 (siehe S. [88](#)).
- [Cow65] A. M. COWLEY und S. M. SZE: „Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems“. (1965), Bd. 36(10), S. 3212–3220 (siehe S. [17](#)).
- [Cra07] H. S. CRAFT, R. COLLAZO, M. D. LOSEGO, S. MITA, Z. SITAR und J.-P. MARIA: „Band offsets and growth mode of molecular beam epitaxy grown MgO (111) on GaN (0002) by x-ray photoelectron spectroscopy“. *Journal of Applied Physics*, (2007), Bd. 102(7), S. 074104 (siehe S. [88](#)).
- [Dan66] G. B. DANTZIG: *Lineare Programmierung und Erweiterungen*. 2. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer, (1966) (siehe S. [26](#)).
- [Din75] R. DINGLE, A. C. GOSSARD und W. WIEGMANN: „Direct observation of superlattice formation in a semiconductor heterostructure“. *Physical Review Letters*, (1975), Bd. 34(21), S. 1327 (siehe S. [18](#)).
- [Din74] R. DINGLE, W. WIEGMANN und C. H. HENRY: „Quantum States of Confined Carriers in Very Thin Al_xGa_{1-x}As-GaAs-Al_xGa_{1-x}As Heterostructures“. *Physical Review Letters*, (1974), Bd. 33(14), S. 827–830 (siehe S. [18](#)).

- [Don11] C. J. DONG, W. X. YU, M. XU, J. J. CAO, C. CHEN, W. W. YU und Y. D. WANG: „Valence band offset of Cu₂O/In₂O₃ heterojunction determined by X-ray photoelectron spectroscopy“. *Journal of Applied Physics*, (2011), Bd. 110(7), S. 073712 (siehe S. 1, 88, 94–96).
- [Don70] S. DONIACH und M. SUNJIC: „Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals“. *Journal of Physics C*, (1970), Bd. 3(2), S. 285 (siehe S. 25).
- [Dua12] Z. DUAN, A. DU PASQUIER, Y. LU, Y. XU und E. GARFUNKEL: „Effects of Mg composition on open circuit voltage of Cu₂O-MgxZn1-xO heterojunction solar cells“. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2012), Bd. 96, S. 292–297 (siehe S. 1, 88).
- [Ein05] A. EINSTEIN: „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. *Annalen der Physik*, (1905), Bd. 322(6), S. 132–148 (siehe S. 19).
- [Ein06] A. EINSTEIN: „Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption“. *Annalen der Physik*, (1906), Bd. 325(6), S. 199–206 (siehe S. 19).
- [Fai14] N. FAIRLEY. Private Kommunikation. (2014) (siehe S. 42).
- [Fai15a] N. FAIRLEY. Private Kommunikation. (2015) (siehe S. 25, 26).
- [Fai09] N. FAIRLEY: *CasaXPS Manual 2.3.15 XPS AES ToF-MS SNMS Dynamic-SIMS (Blue Book)*. Casa Software Ltd., (2009) (siehe S. 28).
- [Fai13] N. FAIRLEY: „Edge Measurements using a Complementary Error Function“. *CasaXPS Webmanual*. http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/edge_measurements.pdf. Teignmouth: Casa Software Ltd., (Stand: 17.12.2013) (siehe S. 42).
- [Fai15b] N. FAIRLEY: „Lorentzian Asymmetric Lineshape“. *CasaXPS Webmanual*. http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/LA_Lineshape.pdf. Teignmouth: Casa Software Ltd., (Stand: 20.10.2015) (siehe S. 25).
- [Fai11] N. FAIRLEY: „Peak Fitting in XPS“. *CasaXPS Webmanual*. http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/peak_fitting_in_xps.pdf. Casa Software Ltd., (Stand: 21.11.2011) (siehe S. 23, 25).
- [Fil05] A. FILIPPETTI und V. FIORENTINI: „Coexistence of ionic and metallic bonding in noble-metal oxides“. *Physical Review B*, (2005), Bd. 72(3), S. 035128 (siehe S. 32).
- [For81] S. R. FORREST und O. K. KIM: „An n-In_{0.53}Ga_{0.47}As/n-InP rectifier“. *Journal of Applied Physics*, (1981), Bd. 52(9), S. 5838–5842 (siehe S. 18).
- [Fre77] W. R. FRENSLEY und H. KROEMER: „Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction“. *Physical Review B*, (1977), Bd. 16(6), S. 2642–2652 (siehe S. 17).

- [Gaa77] S. W. GAARENSTROOM und N. WINOGRAD: „Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides“. *The Journal of Chemical Physics*, (1977), Bd. 67(8), S. 3500–3506 (siehe S. 30).
- [Gar06] M. A. GARCIA, S. D. WOLTER, T.-H. KIM, S. CHOI, J. BAIER, A. BROWN, M. LOSURDO und G. BRUNO: „Surface oxide relationships to band bending in GaN“. *Applied Physics Letters*, (2006), Bd. 88(1), S. 013506 (siehe S. 43, 55, 84, 89).
- [Goß11] S. GOSSNER: *Grundlagen der Elektronik. Halbleiter, Bauelemente und Schaltungen*. 8. ergänzte Aufl. Aachen: Shaker, (2011) (siehe S. 3).
- [Haa87] M. A. HAASE, M. A. EMANUEL, S. C. SMITH, J. J. COLEMAN und G. E. STILLMAN: „Band discontinuities in GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterojunction photo-diodes“. *Applied Physics Letters*, (1987), Bd. 50(7), S. 404–406 (siehe S. 18).
- [Har86] W. A. HARRISON und J. TERSOFF: „Tight-binding theory of heterojunction band lineups and interface dipoles“. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, (1986), Bd. 4(4), S. 1068–1073 (siehe S. 17).
- [Har77] W. A. HARRISON: „Elementary theory of heterojunctions“. *Journal of Vacuum Science & Technology*, (1977), Bd. 14(4), S. 1016–1021 (siehe S. 17).
- [Her16] K. P. HERING: „Copper oxide material & device optimization for photovoltaics“. Dissertation. Justus-Liebig-Universität, (2016) (siehe S. 92, 93).
- [Her14] K. HERING, A. POLITY, B. KRAMM, A. PORTZ und B. MEYER: „Synthesis and Characterization of Copper Oxide Compounds“. *MRS Proceedings*, (2014), Bd. 1633, S. 3–12 (siehe S. 92).
- [Hic85] T. W. HICKMOTT, P. M. SOLOMON, R. FISCHER und H. MORKOÇ: „Negative charge, barrier heights, and the conduction-band discontinuity in Al_xGa_{1-x}As capacitors“. *Journal of Applied Physics*, (1985), Bd. 57(8), S. 2844–2853 (siehe S. 18).
- [Hon01] S.-K. HONG, T. HANADA, H. MAKINO, Y. CHEN, H.-J. KO, T. YAO, A. TANAKA, H. SASAKI und S. SATO: „Band alignment at a ZnO/GaN (0001) heterointerface“. *Applied Physics Letters*, (2001), Bd. 78(21), S. 3349–3351 (siehe S. 93).
- [Hua06] J.-H. HUANG und C.-P. LIU: „The influence of magnesium and hydrogen introduction in sputtered zinc oxide thin films“. *Thin Solid Films. Proceedings of The Third Asian-CVD* (2006), Bd. 498(1), S. 152–157 (siehe S. 88).
- [Hun93] R. W. HUNT, L. VANZETTI, T. CASTRO, K. M. CHEN, L. SORBA, P. I. COHEN, W. GLADFELTER, J. M. VAN HOVE, J. N. KUZNIA, M. A. KHAN und A. FRANCIOSI: „Electronic structure, surface composition and long-range order in GaN“. *Physica B: Condensed Matter*, (1993), Bd. 185(1), S. 415–421 (siehe S. 60).
- [Iba09] H. IBACH und H. LÜTH: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, (2009) (siehe S. 16).

- [Kin09] P. D. C. KING, T. D. VEAL, F. FUCHS, C. Y. WANG, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE, H. ZHANG, G. R. BELL, V. CIMALLA, O. AMBACHER, R. G. EGDELL, F. BECHSTEDT und C. F. MCCONVILLE: „Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 “. *Physical Review B*, (2009), Bd. 79(20), S. 205211 (siehe S. 1).
- [Kin98] S. W. KING, C. RONNING, R. F. DAVIS, M. C. BENJAMIN und R. J. NEMANICH: „Dependence of (0001) GaN/AlN valence band discontinuity on growth temperature and surface reconstruction“. *Journal of Applied Physics*, (1998), Bd. 84(4), S. 2086–2090 (siehe S. 91).
- [Kit05] C. KITTEL: *Einführung in die Festkörperphysik*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, (2005) (siehe S. 3).
- [Kle09] A. KLEIN, C. KÖRBER, A. WACHAU, F. SÄUBERLICH, Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, S. P. HARVEY und T. O. MASON: „Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides“. *Thin Solid Films. Transparent Conductive Oxides* (2009), Bd. 518(4), S. 1197–1203 (siehe S. 40, 42).
- [Kle12a] A. KLEIN: „Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule“. *Thin Solid Films. 7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-7)* (2012), Bd. 520(10), S. 3721–3728 (siehe S. 1).
- [Kle00] A. KLEIN: „Halbleiter-Grenzflächen“. Vorlesung. TU-Darmstadt, (2000) (siehe S. 3, 15, 16).
- [Kle12b] A. KLEIN, T. MAYER, A. THISSEN und W. JAEGERMANN: „Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding, and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces“. *Methods in Physical Chemistry*. Hrsg. von R. SCHÄFER und P. C. SCHMIDT. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2012), S. 477–512 (siehe S. 18, 40, 42, 88, 89).
- [Koo34] T. KOOPMANS: „Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms“. *Physica*, (1934), Bd. 1(1), S. 104–113 (siehe S. 20).
- [Kra12] B. KRAMM, A. LAUFER, D. REPPIN, A. KRONENBERGER, P. HERING, A. POLITY und B. K. MEYER: „The band alignment of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ heterostructures“. *Applied Physics Letters*, (2012), Bd. 100(9), S. 094102 (siehe S. 2, 93–97).
- [Kra80] E. A. KRAUT, R. W. GRANT, J. R. WALDROP und S. P. KOWALCZYK: „Precise determination of the valence-band edge in x-ray photoemission spectra: Application to measurement of semiconductor interface potentials“. *Physical Review Letters*, (1980), Bd. 44(24), S. 1620–1623 (siehe S. 18, 40, 41, 43).

- [Kra83] E. A. KRAUT, R. W. GRANT, J. R. WALDROP und S. P. KOWALCZYK: „Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy“. *Physical Review B*, (1983), Bd. 28(4), S. 1965 (siehe S. 18, 40, 43).
- [Kro80] H. KROEMER, W.-Y. CHIEN, J. S. H. JR und D. D. EDWALL: „Measurement of isotype heterojunction barriers by C-V profiling“. *Applied Physics Letters*, (1980), Bd. 36(4), S. 295–297 (siehe S. 18).
- [Kro75] H. KROEMER: „Problems in the theory of heterojunction discontinuities“. *Critical Reviews in Solid State Science*, (1975), Bd. 5(4), S. 555–564 (siehe S. 16, 17).
- [Kro13] A. KRONENBERGER: „Herstellung und Charakterisierung von ZnO_{1-x}Sx-Dünnschichten: Dotierung mit Wasserstoff und Einsatz in ZnO_{1-x}Sx/GaN-Heterostruktur-Leuchtdioden“. Dissertation. Justus-Liebig-Universität, (2013) (siehe S. 94).
- [Kuh94] B. KUHN-HEINRICH, W. OSSAU, T. LITZ, A. WAAG und G. LANDWEHR: „Determination of the band offset in semimagnetic CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe quantum wells: A comparison of two methods“. *Journal of Applied Physics*, (1994), Bd. 75(12), S. 8046–8052 (siehe S. 18).
- [Lam90a] W. R. L. LAMBRECHT und B. SEGALL: „Interface-bond-polarity model for semiconductor heterojunction band offsets“. *Physical Review B*, (1990), Bd. 41(5), S. 2832–2848 (siehe S. 17).
- [Lam90b] W. R. L. LAMBRECHT, B. SEGALL und O. K. ANDERSEN: „Self-consistent dipole theory of heterojunction band offsets“. *Physical Review B*, (1990), Bd. 41(5), S. 2813–2831 (siehe S. 17).
- [Lam88] W. R. L. LAMBRECHT und B. SEGALL: „Theory of Semiconductor Heterojunction Valence-Band Offsets: From Supercell Band-Structure Calculations toward a Simple Model“. *Physical Review Letters*, (1988), Bd. 61(15), S. 1764–1767 (siehe S. 17).
- [Lin15] P. J. LINSTROM und W. G. MALLARD: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards & Technology, (2015) (siehe S. 17).
- [Lu15] Y. M. LU, J. JIANG, C. XIA, B. KRAMM, A. POLITY, Y. B. HE, P. J. KLAR und B. K. MEYER: „The influence of oxygen flow rate on properties of SnO₂ thin films grown epitaxially on c-sapphire by chemical vapor deposition“. (2015) (siehe S. 1).
- [Ma96] J. MA, B. GARNI, N. PERKINS, W. L. O'BRIEN, T. F. KUECH und M. G. LAGALLY: „Photoemission spectroscopy studies of the surface of GaN films grown by vapor phase epitaxy“. *Applied Physics Letters*, (1996), Bd. 69(22), S. 3351–3353 (siehe S. 60, 88).

- [Mar96] G. MARTIN, A. BOTCHKAREV, A. ROCKETT und H. MORKOĞ: „Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy“. *Applied Physics Letters*, (1996), Bd. 68(18), S. 2541–2543 (siehe S. 88, 91).
- [Mey04] B. K. MEYER, H. ALVES, D. M. HOFMANN, W. KRIEGSEIS, D. FORSTER, F. BERTRAM, J. CHRISTEN, A. HOFFMANN, M. STRASSBURG, M. DWORZAK, U. HABOECK und A. V. RODINA: „Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO“. *Physica Status Solidi B*, (2004), Bd. 241(2), S. 231–260 (siehe S. 1).
- [Mey12] B. K. MEYER et al.: „Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices“. *Physica Status Solidi B*, (2012) (siehe S. 1, 32, 33).
- [Mey47] W. E. MEYERHOF: „Contact Potential Difference in Silicon Crystal Rectifiers“. *American Physical Society Journals Archiv*, (1947), Bd. 71(10), S. 727–735 (siehe S. 17).
- [Mil84a] R. C. MILLER, A. C. GOSSARD, D. A. KLEINMAN und O. MUNTEANU: „Parabolic quantum wells with the GaAs-Al_xGa_{1-x}As system“. *Physical Review B*, (1984), Bd. 29(6), S. 3740 (siehe S. 18).
- [Mil84b] R. C. MILLER, D. A. KLEINMAN und A. C. GOSSARD: „Energy-gap discontinuities and effective masses for GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum wells“. *Physical Review B*, (1984), Bd. 29(12), S. 7085–7087 (siehe S. 18).
- [Min15] T. MINAMI, Y. NISHI und T. MIYATA: „Heterojunction solar cell with 6% efficiency based on an n-type aluminum-gallium-oxide thin film and p-type sodium-doped Cu₂O sheet“. *Applied Physics Express*, (2015), Bd. 8(2), S. 022301 (siehe S. 1, 95).
- [Min13] T. MINAMI, Y. NISHI und T. MIYATA: „High-Efficiency Cu₂O-Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga₂O₃ Thin Film as N-Type Layer“. *Applied Physics Express*, (2013), Bd. 6(4), S. 044101 (siehe S. 1).
- [Min01a] T. MINEMOTO, Y. HASHIMOTO, T. SATOH, T. NEGAMI, H. TAKAKURA und Y. HAMAKAWA: „Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(In,Ga)Se₂ layers“. *Journal of Applied Physics*, (2001), Bd. 89(12), S. 8327–8330 (siehe S. 14).
- [Min01b] T. MINEMOTO, T. MATSUI, H. TAKAKURA, Y. HAMAKAWA, T. NEGAMI, Y. HASHIMOTO, T. UENOYAMA und M. KITAGAWA: „Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation“. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2001), Bd. 67(1), S. 83–88 (siehe S. 14).
- [Mor78] J. J. MORÉ: „The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory“. *Numerical analysis*. Springer, (1978), S. 105–116 (siehe S. 26).

- [Mor98] G. MORETTI: „Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review“. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, (1998), Bd. 95(2), S. 95–144 (siehe S. 29, 30).
- [Mou92] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOLEW und K. D. BOMBEN: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Hrsg. von J. CHASTAIN. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, (1992) (siehe S. 23, 27, 28, 52).
- [Nak89] A. NAKAGAWA, H. KROEMER und J. H. ENGLISH: „Electrical properties and band offsets of InAs/AlSb n-n isotype heterojunctions grown on GaAs“. *Applied Physics Letters*, (1989), Bd. 54(19), S. 1893–1895 (siehe S. 18).
- [Nau12] A. V. NAUMKIN, A. KRAUT-VASS, S. W. GAARENSTROOM und C. J. POWELL: *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, (2012) (siehe S. 22, 23, 30, 31, 49, 51–53, 62, 64, 72).
- [Oku85] H. OKUMURA, S. MISAWA, S. YOSHIDA und S. GONDA: „Determination of the conduction-band discontinuities of GaAs/Al_xGa_{1-x}As interfaces by capacitance-voltage measurements“. *Applied Physics Letters*, (1985), Bd. 46(4), S. 377–379 (siehe S. 18).
- [Öns07] A. ÖNSTEN, M. MÅNSSON, T. CLAESSENS, T. MURO, T. MATSUSHITA, T. NAKAMURA, T. KINOSHITA, U. O. KARLSSON und O. TJERNBERG: „Probing the valence band structure of Cu₂O using high-energy angle-resolved photoelectron spectroscopy“. *Physical Review B*, (2007), Bd. 76(11), S. 115127 (siehe S. 32).
- [Oza09] K. OZAWA, Y. OBA und K. EDAMOTO: „Formation and characterization of the Cu₂O overlayer on Zn-terminated ZnO(0001)“. *Surface Science*, (2009), Bd. 603(13), S. 2163–2170 (siehe S. 1).
- [Peo83] R. PEOPLE, K. W. WECHT, K. ALAVI und A. Y. CHO: „Measurement of the conduction-band discontinuity of molecular beam epitaxial grown In_{0.52}Al_{0.48}As/In_{0.53}Ga_{0.47}As, n-n heterojunction by C-V profiling“. *Applied Physics Letters*, (1983), Bd. 43(1), S. 118–120 (siehe S. 18).
- [Per06] C. PERSSON, C. PLATZER-BJÖRKMAN, J. MALMSTRÖM, T. TÖRNDÄHL und M. EDOFF: „Strong Valence-Band Offset Bowing of ZnO_{1-x}S_x Enhances p-Type Nitrogen Doping of ZnO-like Alloys“. *Physical Review Letters*, (2006), Bd. 97(14), S. 146403 (siehe S. 94).
- [Pez05] J. V. PEZOLD und P. D. BRISTOWE: „Atomic structure and electronic properties of the GaN/ZnO (0001) interface“. *Journal of Material Science*, (2005), Bd. 40(12), S. 3051–3057 (siehe S. 93).

- [Rei76] R. F. REILMAN, A. MSEZANE und S. T. MANSON: „Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (1976), Bd. 8(5), S. 389–394 (siehe S. 28, 37).
- [Rob11] J. ROBERTSON und S. J. CLARK: „Limits to doping in oxides“. *Physical Review B*, (2011), Bd. 83(7), S. 075205 (siehe S. 1, 93).
- [Rob06] J. ROBERTSON und B. FALABRETTI: „Band offsets of high K gate oxides on III-V semiconductors“. *Journal of Applied Physics*, (2006), Bd. 100(1), S. 014111 (siehe S. 89).
- [Sca09] D. SCANLON, B. MORGAN, G. WATSON und A. WALSH: „Acceptor Levels in p-Type Cu₂O: Rationalizing Theory and Experiment“. *Physical Review Letters*, (2009), Bd. 103(9) (siehe S. 32).
- [Sch39] W. SCHOTTKY: „Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter“. *Zeitschrift für Physik*, (1939), Bd. 113(5), S. 367–414 (siehe S. 16).
- [Sco76] J. H. SCOFIELD: „Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (1976), Bd. 8(2), S. 129–137 (siehe S. 28).
- [Sea79] M. P. SEAH und W. A. DENCH: „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“. *Surface and Interface Analysis*, (1979), Bd. 1(1), S. 2–11 (siehe S. 19, 23, 44, 82).
- [Sea01] M. P. SEAH und I. S. GILMORE: „Simplified equations for correction parameters for elastic scattering effects in AES and XPS for Q , β and attenuation lengths“. *Surface Interface Analysis*, (2001), Bd. 31(9), S. 835–846 (siehe S. 23).
- [Sha76a] J. L. SHAY, S. WAGNER, K. J. BACHMANN und E. BUEHLER: „Preparation and properties of InP/CdS solar cells“. *Journal of Applied Physics*, (1976), Bd. 47(2), S. 614–618 (siehe S. 18).
- [Sha76b] J. L. SHAY, S. WAGNER und J. C. PHILLIPS: „Heterojunction band discontinuities“. *Applied Physics Letters*, (1976), Bd. 28(1), S. 31–33 (siehe S. 18).
- [Shi72] D. A. SHIRLEY: „High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold“. *Physical Review B*, (1972), Bd. 5(12), S. 4709 (siehe S. 23, 25).
- [Sho61] W. SHOCKLEY und H. J. QUEISSER: „Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells“. *Journal of Applied Physics*, (1961), Bd. 32(3), S. 510–519 (siehe S. 1).
- [Sie67] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S. E. KARLSSON und I. LINDGREN: „Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy“. *Almqvist, Wiksells, Stockholm*, (1967), S. 1994–1995 (siehe S. 29).

- [Sie69] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P. F. HEDÉN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L. O. WERME und R. MANNE: *ESCA Applied to Free Molecules*. Amsterdam: North Holland Pub. Co., (1969) (siehe S. 29).
- [Sri86] A. K. SRIVASTAVA, J. C. DEWINTER, C. CANEAU, M. A. POLLACK und J. L. ZYSKIND: „High performance GaInAsSb/GaSb p-n photodiodes for the 1.8-2.3 μm wavelength range“. *Applied Physics Letters*, (1986), Bd. 48(14), S. 903–904 (siehe S. 18).
- [Sze07] S. M. SZE und K. K. NG: *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, (2007) (siehe S. 3, 17).
- [Tej77] C. TEJEDOR, F. FLORES und E. LOUIS: „The metal-semiconductor interface: Si (111) and zinblende (110) junctions“. *Journal of Physics C*, (1977), Bd. 10, S. 2163–2177 (siehe S. 17).
- [Ter84] J. TERSOFF: „Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles“. *Physical Review B*, (1984), Bd. 30(8), S. 4874–4877 (siehe S. 17).
- [Thu11] F. THUSELT: *Physik der Halbleiterbauelemente*. Berlin, Heidelberg: Springer, (2011) (siehe S. 3).
- [Tou87a] S. TOUGAARD: „Low energy inelastic electron scattering properties of noble and transition metals“. *Solid State Communications*, (1987), Bd. 61(9), S. 547–549 (siehe S. 24).
- [Tou87b] S. TOUGAARD und I. CHORKENDORFF: „Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy“. *Physical Review B*, (1987), Bd. 35(13), S. 6570 (siehe S. 24).
- [Tou89] S. TOUGAARD: „Practical algorithm for background subtraction“. *Surface Science*, (1989), Bd. 216(3), S. 343–360 (siehe S. 24).
- [Tou88] S. TOUGAARD: „Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy“. *Surface and Interface Analysis*, (1988), Bd. 11(9), S. 453–472 (siehe S. 24).
- [Tou97] S. TOUGAARD: „Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections“. *Surface and Interface analysis*, (1997), Bd. 25(3), S. 137–154 (siehe S. 23–25).
- [Tou82] S. TOUGAARD und P. SIGMUND: „Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids“. *Physical Review B*, (1982), Bd. 25(7), S. 4452–4466 (siehe S. 24).
- [Van89] C. G. VAN DE WALLE: „Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory“. *Physical Review B*, (1989), Bd. 39(3), S. 1871–1883 (siehe S. 17).

- [Vur03] I. VURGAFTMAN und J. R. MEYER: „Band parameters for nitrogen-containing semiconductors“. *Journal of Applied Physics*, (2003), Bd. 94(6), S. 3675–3696 (siehe S. 1, 2, 33, 34, 80, 90, 91).
- [Wag72] C. D. WAGNER: „Auger lines in x-ray photoelectron spectrometry“. *Analytical Chemistry*, (1972), Bd. 44(6), S. 967–973 (siehe S. 29).
- [Wag75] C. D. WAGNER: „Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter“. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, (1975), Bd. 60, S. 291 (siehe S. 29).
- [Wag71] C. D. WAGNER: „Electron spectroscopy“. *Proceedings of the International Conference held at Asilomar, Pacific Grove, California, USA*. D. A. Shirley ed. Amsterdam: North Holland Pub. Co., (1971), S. 861 (siehe S. 29).
- [Wag79] C. D. WAGNER, L. H. GALE und R. H. RAYMOND: „Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by x-ray photoelectron spectroscopy“. *Analytical Chemistry*, (1979), Bd. 51(4), S. 466–482 (siehe S. 30).
- [Wal96] J. R. WALDROP und R. W. GRANT: „Measurement of AlN/GaN (0001) heterojunction band offsets by x-ray photoemission spectroscopy“. *Applied Physics Letters*, (1996), Bd. 68(20), S. 2879–2881 (siehe S. 88, 91).
- [Wan09] H. WANG, Z. HUANG, J.-W. XU, L. YANG und M.-F. REN: „Effect of Mg content on structure and properties of Mg x Zn_{1-x} O:Al UV transparent conducting films“. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (2009), Bd. 21(11), S. 1115–1118 (siehe S. 95, 133).
- [Wan84] W. I. WANG, E. E. MENDEZ und F. STERN: „High mobility hole gas and valence-band offset in modulation-doped p-AlGaAs/GaAs heterojunctions“. *Applied Physics Letters*, (1984), Bd. 45(6), S. 639–641 (siehe S. 18).
- [Wan85] W. I. WANG und F. STERN: „Valence band offset in AlAs/GaAs heterojunctions and the empirical relation for band alignment“. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, (1985), Bd. 3(4), S. 1280–1284 (siehe S. 18).
- [Wei98] S.-H. WEI und A. ZUNGER: „Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals“. *Applied Physics Letters*, (1998), Bd. 72(16), S. 2011–2013 (siehe S. 2, 33, 80, 91, 93).
- [Wei12] W. WEI, Z. QIN, S. FAN, Z. LI, K. SHI, Q. ZHU und G. ZHANG: „Valence band offset of β -Ga₂O₃/wurtzite GaN heterostructure measured by X-ray photoelectron spectroscopy“. *Nanoscale Res Lett*, (2012), Bd. 7(1), S. 1–5 (siehe S. 2, 88, 89).
- [Wik15] WIKIPEDIA: Galliumnitrid — Wikipedia, Die freie Enzyklopädie.
<https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Galliumnitrid&oldid=146007573>. (Stand: 29.12.2015) (siehe S. 33).

- [Won10] L. M. WONG, S. Y. CHIAM, J. Q. HUANG, S. J. WANG, J. S. PAN und W. K. CHIM: „Growth of Cu₂O on Ga-doped ZnO and their interface energy alignment for thin film solar cells“. *Journal of Applied Physics*, (2010), Bd. 108(3), S. 033702 (siehe S. 1).
- [You10] J. B. YOU, X. W. ZHANG, S. G. ZHANG, J. X. WANG, Z. G. YIN, H. R. TAN, W. J. ZHANG, P. K. CHU, B. CUI, A. M. WOWCHAK, A. M. DABIRAN und P. P. CHOW: „Improved electroluminescence from n-ZnO/AlN/p-GaN heterojunction light-emitting diodes“. *Applied Physics Letters*, (2010), Bd. 96(20), S. 201102 (siehe S. 93).
- [Yu92] E. T. YU, J. MCCALDIN und T. MCGILL: „Band offsets in semiconductor heterojunctions“. *Solid State Physics*, (1992), Bd. 46, S. 1–146 (siehe S. 17).
- [Zha13] H. H. ZHANG, X. H. PAN, B. LU, J. Y. HUANG, P. DING, W. CHEN, H. P. HE, J. G. LU, S. S. CHEN und Z. Z. YE: „Mg composition dependent band offsets of Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO heterojunctions“. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2013), Bd. 15(27), S. 11231–11235 (siehe S. 133).

Abbildungsverzeichnis

2.1	(a) zeigt die Valenz- und Leitungsbander, sowie die jeweilige Lage der Fermi-Energie für Isolator, Halbleiter und Metall. In (b) ist der Verlauf der Fermi-Funktion für ansteigende Temperaturen zu sehen.	4
2.2	Zu sehen sind die Lage der Energie des Fermi-Niveaus E_F , des LBM E_{LB} und des VBM E_{VB} , sowie die Anzahl der Ladungsträger ρ für (a) den intrinsischen und (b) den n-Typ dotierten Halbleiter. Zusätzlich ist jeweils der Verlauf der Fermi-Verteilung eingezeichnet (blau)	8
2.3	Es ist das Schema der Bandverbiegungen hin zu einer Grenzfläche zu sehen. Explizit wird die Verarmung an Ladungsträgern (Elektronen) des n-Typ Halbleiters gezeigt. eV_D entspricht der Energie, um die sich die Bänder verbiegen, damit sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand einstellt. W_n ist die Weite der Raumladungzone.	9
2.4	Von unten nach oben sind der Verlauf der Energiebänder, der Raumladungen und des elektrischen Felds einer pn-Struktur in thermodynamischem Gleichgewicht zu sehen. Die zuvor betrachtete Bandverbiegung findet von beiden Seiten hin zur Grenzfläche (bei $x = 0$) statt. Die totale Verformung qV_{bi} setzt sich jeweils aus den Bandverbiegungen der p- und n-Seite zusammen. Die gesamte Raumladungszonen bildet sich zwischen W_n und W_p aus.	10
2.5	Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus eines in Durchlassrichtung gepolten pn-Übergangs. Es bilden sich in der RLZ zwei unterschiedliche Fermi-Niveaus $E_{F,n}$ (Elektronen) und $E_{F,p}$ (Löcher) mit dem Abstand qV_a aus.	11
2.6	(a) zeigt die I-V-Charakteristik einer Solarzelle. (b) zeigt die Ersatzschaltbilder einer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung.	13
2.7	Flachband-Darstellung des HL-Heteroübergangs. Die Übergänge werden in drei Klassen eingeteilt: (a) Typ I, die eingeschlossene Bandlücke (engl.: straddled gap), (b) Typ II, die versetzte Bandlücke (engl.: staggered gap) und (c) Typ III, die unterbrochene Bandlücke (engl.: broken gap). Die Diskontinuitäten für das Leitungsband ΔE_{LB} sind rot und für das Valenzband ΔE_{VB} grün markiert.	14

- 2.8 Darstellung des pn-Heteroübergangs mit Bandverbiegung im thermodynamischen Gleichgewicht. **(a)** Typ I bildet im Leitungsband eine zackenförmige Barriere (engl.: spike) für die photogenerierten Elektronen aus. **(b)** Typ II erzeugt eine Klippe (engl.: cliff) für diese Ladungsträger. **(c)** zeigt das Verhalten der charakteristischen Größen I_{sc} , V_{oc} und η in Abhängigkeit des Leitungsband-Offsets ΔE_{LB} 15
- 2.9 **(a)** zeigt den Halbleiter-Hetero-Kontakt mit angeglichenen Vakuum-Niveaus nach dem Anderson-Modell. **(b)** zeigt die auf Vakuum-Niveau bezogenen Energieabstände. 16
- 2.10 **(a)** zeigt den schematischen PES-Aufbau. γ ist der *Quell-Winkel* zwischen der Lichtquelle und dem Analysator. θ ist der *Austrittswinkel*, den die analysierten Elektronen mit der Probenoberfläche einschließen. **(b)** zeigt den gemittelten Verlauf der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen berechnet für gemessene Werte von Elementen (schwarz) und anorganischen Verbindungen (blau) 19
- 2.11 XPS-Übersichts-Spektrum einer polykristallinen Cu_2O -Dünnschicht. Im aufgenommenen Energiebereich (-5 eV bis 1050 eV) sind die Photoelektronenlinien $2p$, $3s$, $3p$ und $3d$ von Kupfer, die $1s$ -Photoelektronenlinie von Sauerstoff, die Augerelektronenlinien Cu LMM von Kupfer (549 eV bis 720 eV) und die Valenzbandkante (VB) zu sehen. 21
- 2.12 Darstellung von zwei unterschiedlichen Anpassungsvarianten. Links wurde eine LF- und eine GL-Funktion und rechts drei GL-Funktionen zur Anpassung des Signals verwendet. In beiden Fällen wurde das hier gezeigt $3d$ -Signal des (Al,Ga)N mit einem linearen Untergrund angepasst, der bereits subtrahiert wurde 24
- 2.13 Die Graphen zeigen den Vergleich von metallischem Kupfer ($\text{Cu}(0)$), Cu(I)-Oxid (Cu_2O) und Cu(II)-Oxid (CuO). Links sind die Spin-Bahn aufgespaltenen Photoelektronenlinien Cu $2p_{1/2}$ und Cu $2p_{3/2}$ dargestellt. Rechts sind die entsprechenden Cu $\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ Augerelektronenlinien aufgetragen. Das Maximum entspricht dem ^1G Endzustand. 29
- 2.14 Hier ist der Wagnerplot der drei Kupferphasen Cu(0), Cu(I) und Cu(II) zu sehen. Die diagonalen Höhenlinien entsprechen α' . Die kleinen Symbole sind die Wertepaare der NIST-Datenbank [Nau12]. Der berechnete Durchschnittswert ist jeweils mit einem großen, gefüllten Symbol markiert. 30
- 2.15 Kristallstruktur von Cu_2O (links) und Wurtzit-GaN (rechts) [Wik15] . . . 33
- 3.1 Schematischer Aufbau des verwendeten XPS-Instruments PHI VersaProbe (links) und Schichtaufbau der Heterostruktur (rechts). Der pn-Heteroübergang $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ wurde in dieser Arbeit untersucht. 36
- 3.2 Tiefenprofile zur Identifikation des Heterogrenzübergangs für die Proben HS00 (links) und HS07 (rechts) 38
- 3.3 Links ist das Krater-Profil der Probe HS07 zu sehen. Die Abbildung rechts zeigt eine SEM-Aufnahme eines Tiefenprofil-Kraters 38

3.4	Schematisches Energiediagramm. Die Grafik veranschaulicht die Bestimmung der Band-Diskontinuitäten anhand der verschiedenen Energiedifferenzen.	41
3.5	Darstellung der Sondenprofile für verschiedene Ausdringtiefen. Die Sonde S_1 ist sensitiver bzgl. der Oberfläche bzw. Grenzfläche als S_2 . Dies entspricht z. B. dem Unterschied zwischen den Core-Leveln der $2p$ - und der $3p$ - oder $3d$ -Zustände.	44
3.6	Schematische Darstellung des Intensitätsverlaufs für eine scharfe (oben) und eine unscharfe (unten) Grenzfläche einer Heteroübergangs zwischen Halbleiter A (HL-A) und Halbleiter B (HL-B).	45
4.1	Übersichtsspektren der Cu-Ref01-HSx-Proben.	48
4.2	Detailspektren Cu $2p$ von Cu-Ref01-HS07 (oben) und Cu-Ref02-HS07 (unten)	49
4.3	Detailspektren Cu $3p$ von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts)	50
4.4	Detailspektren des Valenzbands von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts). Der Einsatz zeigt einen weiteren Bereich des Valenzbands mit Cu $3d$ von Cu-Ref01-HS07.	50
4.5	Detailspektren O $1s$ von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts)	51
4.6	Detailspektren Cu $L_3M_{45}M_{45}$ von Cu-Ref01-HS07 (links) und Cu-Ref02-HS07 (rechts)	52
4.7	Links sind die Standardabweichungen der Energiedifferenzen zwischen den Core-Level und den Valenzbandpositionen VBM und E_{Erfc} , sowie untereinander zu sehen. Rechts ist der Wagnerplot für die Cu-Refs-HS00-HS15 (rote, offene Symbole) dargestellt. Die gefüllten, großen Symbole sind die berechneten Mittelwerte aus der NIST-Datenbank [Nau12] für Cu_2O , CuO und Cu.	53
4.8	Übersichtsspektren der Ga-Ref01-HSx-Proben.	55
4.9	Detailspektren Ga $2p$ von Ga-Ref01-HS07 (oben) und Ga-HS07@64 nm (unten)	56
4.10	Detailspektren Ga $3p$ von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)	57
4.11	Detailspektren Ga $3d$ von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)	58
4.12	Detailspektren der Valenzbandkante von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts). In den eingesetzten Fenstern ist jeweils das Valenzband von $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ zu sehen.	60
4.13	Detailspektren Ga $L_3M_{45}M_{45}$ von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)	61
4.14	Detailspektren N $1s$ und Ga $L_2M_{45}M_{45}$ von Ga-Ref01-HS07 (links) und Ga-HS07@64 nm (rechts)	62
4.15	Detailspektren O $1s$ (links) und Al $2p$ (rechts) von Ga-Ref01-HS07 (schwarz) und Ga-HS07@64 nm (rot)	63
4.16	Zeigt den Wagnerplot für die ungeätzten (grün und blau) und geätzten (magenta und orange) (Al,Ga)N-Spektren. Die gefüllten Quadrate sind die berechneten Mittelwerte aus der NIST-Datenbank für Ga-N, Ga und Ga_2O_3 [Nau12].	64

- 4.17 Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS07 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 3d$, $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ berechnet. 68
- 4.18 Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS07 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ berechnet. 69
- 4.19 Darstellung der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, $\text{O } 1s$ - und $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ -Spektren des Grenzbereichs der Probe HS07. Komponenten: $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow$ rot, $\text{Cu(II)} \rightarrow$ blau, $\text{O } 1s(\text{Cu}_2\text{O}) \rightarrow$ schwarz und $\text{O } 1s(\text{Ga-O}) \rightarrow$ grün. 70
- 4.20 Darstellung der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -, $\text{Ga } 3d$ - und $\text{Ga L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ -Spektren des Grenzbereichs der Probe HS07. Komponenten: $\text{Ga-N} \rightarrow$ dunkel grün, $\text{Ga-O} \rightarrow$ cyan und $\text{Ga red.} \rightarrow$ magenta. 71
- 4.21 Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts). . . 72
- 4.22 Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu_2O und $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$ sowie der Heterostruktur der Probe HS07 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit $\text{Cu } 2p_{1/2}$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Cu } 3p_{1/2}$ und $\text{Cu } 3p_{3/2}$ 75
- 4.23 Plot der gemittelten VBOs der jeweiligen Datensätze (links) und des gewichteten Mittels der vier Datensätze (rechts). Als Gewichtungsfaktor wurde das inverse Quadrat der Standardabweichungen verwendet. 77
- 4.24 Darstellung der VBOs der Proben HS00, HS11 und HS15. **(a)** zeigt jeweils das Mittel der vier Datensätze für die unterschiedlichen Kombinationen der Referenzproben und **(b)** zeigt jeweils das gewichtete Mittel der VBOs. . . . 78
- 4.25 Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Serie. . 80
- 4.26 Winkelaufgelöste Intensitätsprofile: oben ist die logarithmische Intensität gegen den inversen Sinus des Austrittswinkels aufgetragen, wobei rechts eine Korrektur anhand der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen λ_e vorgenommen wurde. Unten links ist das logarithmische Verhältnis der Intensitäten von $\text{Ga } 3d$ und $\text{O } 1s$, korrigiert um $\lambda_e(\text{O } 1s)$, gegen den inversen Sinus des Austrittswinkels aufgetragen. Unten rechts zeigt die relative Konzentration der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ - und $\text{Ga } 3d$ -Level mit (gefüllte Symbole) und ohne (offene Symbole) Tiefenkorrektur. 83
- 4.27 Links unten sind die Abweichungen der Energiedifferenzen zwischen Core-Level und VBM ΔE_{Diff} der Oberflächen und der geätzten Schichten von $(\text{Al,Ga})\text{N}$ und links oben sind die Mittelwerte der Abweichungen $\overline{\Delta E}_{\text{Diff}}$ zu sehen. Rechts sind die anhand der Abweichungen korrigierten VBOs und LBOs (rote Kreise) und die ursprünglich berechneten Werte (blaue Quadrate) vergleichend dargestellt. 85
- 4.28 Verlauf des Valenzbandmaximums der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Heterostrukturen. 89

4.29	Valenz- (links) und Leitungsband-Diskontinuitäten (rechts) der Proben HS00 - HS15. Es wurden zwei unterschiedliche Anpassungsmodelle angewandt: Biegeverhalten der LBOs (durchgezogene Linien) und Biegeverhalten der VBOs (gestrichelte Linien).	91
4.30	Banddiagramm der Leitungs- und Valenzbänder von (Al,Ga)N sowie Zn(O,S) und Ga ₂ O ₃ [Bra14], ZnO [Kra12] und In ₂ O ₃ [Don11] zu Cu ₂ O. Die schwarzen Linien der (Al,Ga)N-Bänder entsprechen den original HSx-Daten und die roten Linien den interpolierten HSx-Daten.	95
A.1	Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu ₂ O und GaN sowie der Heterostruktur der Probe HS00 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit Cu 2p _{1/2} , Cu 2p _{3/2} , Cu 3p _{1/2} und Cu 3p _{3/2}	122
A.2	Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu ₂ O und Al _{0,11} Ga _{0,89} N sowie der Heterostruktur der Probe HS11 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit Cu 2p _{1/2} , Cu 2p _{3/2} , Cu 3p _{1/2} und Cu 3p _{3/2}	123
A.3	Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu ₂ O und Al _{0,15} Ga _{0,85} N sowie der Heterostruktur der Probe HS15 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit Cu 2p _{1/2} , Cu 2p _{3/2} , Cu 3p _{1/2} und Cu 3p _{3/2}	124
A.4	Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS00 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu 2p _{3/2} , O 1s, Ga 3d und N 1s berechnet. . .	127
A.5	Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS00 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu 2p _{3/2} , O 1s, Ga 2p _{3/2} und N 1s berechnet. .	127
A.6	Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS11 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu 2p _{3/2} , O 1s, Ga 3d, N 1s und Al 2p berechnet.	128
A.7	Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS11 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu 2p _{3/2} , O 1s, Ga 2p _{3/2} , N 1s und Al 2p berechnet.	128
A.8	Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS15 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu 2p _{3/2} , O 1s, Ga 3d, N 1s und Al 2p berechnet. Im Tiefenprofil wurde das N 1s-Signal nicht aufgenommen. . .	129

A.9	Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS15 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ berechnet. Im Tiefenprofil wurde das $\text{N } 1s$ -Signal nicht aufgenommen.	129
A.10	Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts) von Probe HS00.	130
A.11	Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts) von Probe HS11.	131
A.12	Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts) von Probe HS15.	132
B.1	Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_y\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ -Heterostrukturen.	134
B.2	Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_{0,03}\text{Mg}_{0,32}\text{Zn}_{0,65}\text{O}$. Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Zn } 2p_{3/2}$ und $\text{Mg } 1s$ berechnet.	135

Tabellenverzeichnis

2.1	Röntgen- und spektroskopische Notation	22
2.2	Anpassungsfunktionen [Don70; Fai15a; Fai15b; Fai11; Shi72; Tou97]	25
2.3	Materialparameter für Cu ₂ O, GaN, AlN und (Al,Ga)N [Mey12; Vur03; Wei98]	33
3.1	XPS-Messparameter	37
4.1	Energiedifferenzen der Cu ₂ O-Referenzproben (Cu-Refy-HSx) zum VBM sowie die Position des VBMs E_{VBM} . Alle Angaben sind in (eV).	54
4.2	Energiedifferenzen der ungeätzten (Al,Ga)N-Spektren (Ga-Refy-HSx) zum VBM sowie die Position des VBMs E_{VBM} . Alle Angaben sind in (eV).	65
4.3	Energiedifferenzen der geätzten (Al,Ga)N-Spektren (Ga-HSx) zum VBM sowie die Position des VBMs E_{VBM} . Alle Angaben sind in (eV). *) Die Abweichungen der Absolutwerte von Probe HS00 sind auf die Aufladungskorrektur zurückzuführen. Für Probe HS00 war keine Referenzierung auf C 1s möglich, da das Tiefenprofil im Grenzbereich anfängt und kein Oberflächenspektrum enthält. †) Weiterhin wurde HS00 zur Berechnung des Mittelwerts vernachlässigt.	66
4.4	Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten sowie die Bandlückenenergien bei Raumtemperatur für die Cu ₂ O/Al _x Ga _{1-x} N-Serie.	81
4.5	Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten, die anhand der geätzten (Al,Ga)N-Referenzspektren HSx berechnete wurden.	86
4.6	Interpolierte und extrapolierte Band-Diskontinuitäten aus der quadratischen Anpassung über Gleichung (4.3), Energien in (eV).	92
4.7	Interpolierte und extrapolierte Band-Diskontinuitäten aus der linearen Anpassung nach $\Delta E = m \cdot x + \Delta E(x = 0)$, Energien in (eV).	92
4.8	Original und interpolierte Band-Diskontinuitäten der geätzten (Al,Ga)N-Schichten sowie die Werte für Zn(O,S) und Ga ₂ O ₃ [Bra14], ZnO [Kra12] und In ₂ O ₃ [Don11] zu Cu ₂ O.	96
A.1	Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den 20 Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS00 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS00.	125

- A.2 Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den 20 Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS07 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS07. . . 125
- A.3 Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den 20 Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS11 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS11. . . 126
- A.4 Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den acht Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS15 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS15. . . 126

ANHANG A

Ergänzende Daten zu den Proben HS00 - HS15

Im folgenden Kapitel sind die Graphen der Valenzband-Offsets sowie die Tiefenprofile der relativen Konzentrationen und Augerparameter für die Proben HS00, HS11 und HS15 dargestellt. Des Weiteren sind die Tabellen mit den gemittelten Werten der Valenzband-Offsets über die Core-Level-Permutationen sowie die gewichteten Mittelwerte ebendieser über die vier Kombinationen der Referenzproben Refy-HSx aufgeführt.

A.1 Graphen der Valenzband-Offsets für HS00, HS11 und HS15

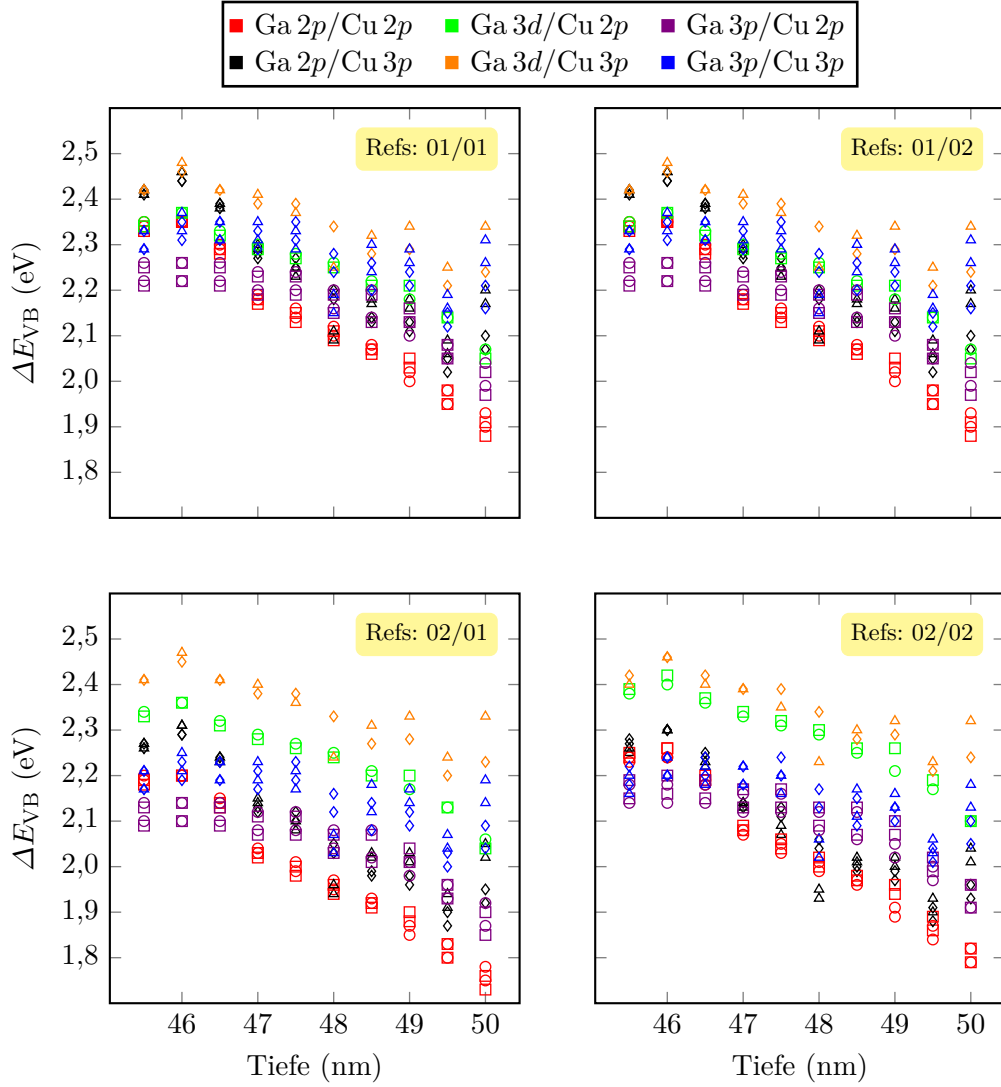


Abbildung A.1: Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu_2O und GaN sowie der Heterostruktur der Probe HS00 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit $\text{Cu } 2p_{1/2}$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Cu } 3p_{1/2}$ und $\text{Cu } 3p_{3/2}$.

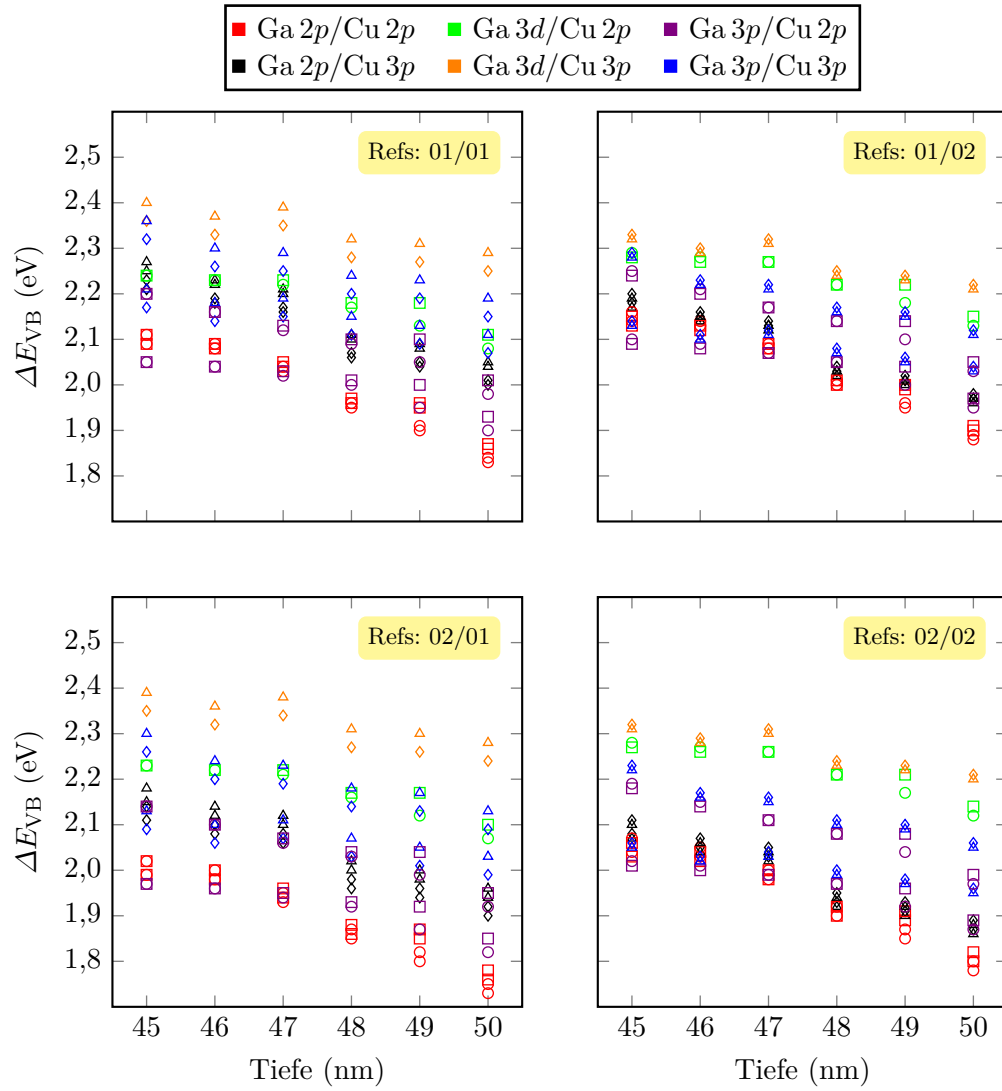


Abbildung A.2: Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu_2O und $\text{Al}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$ sowie der Heterostruktur der Probe HS11 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit $\text{Cu } 2p_{1/2}$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Cu } 3p_{1/2}$ und $\text{Cu } 3p_{3/2}$.

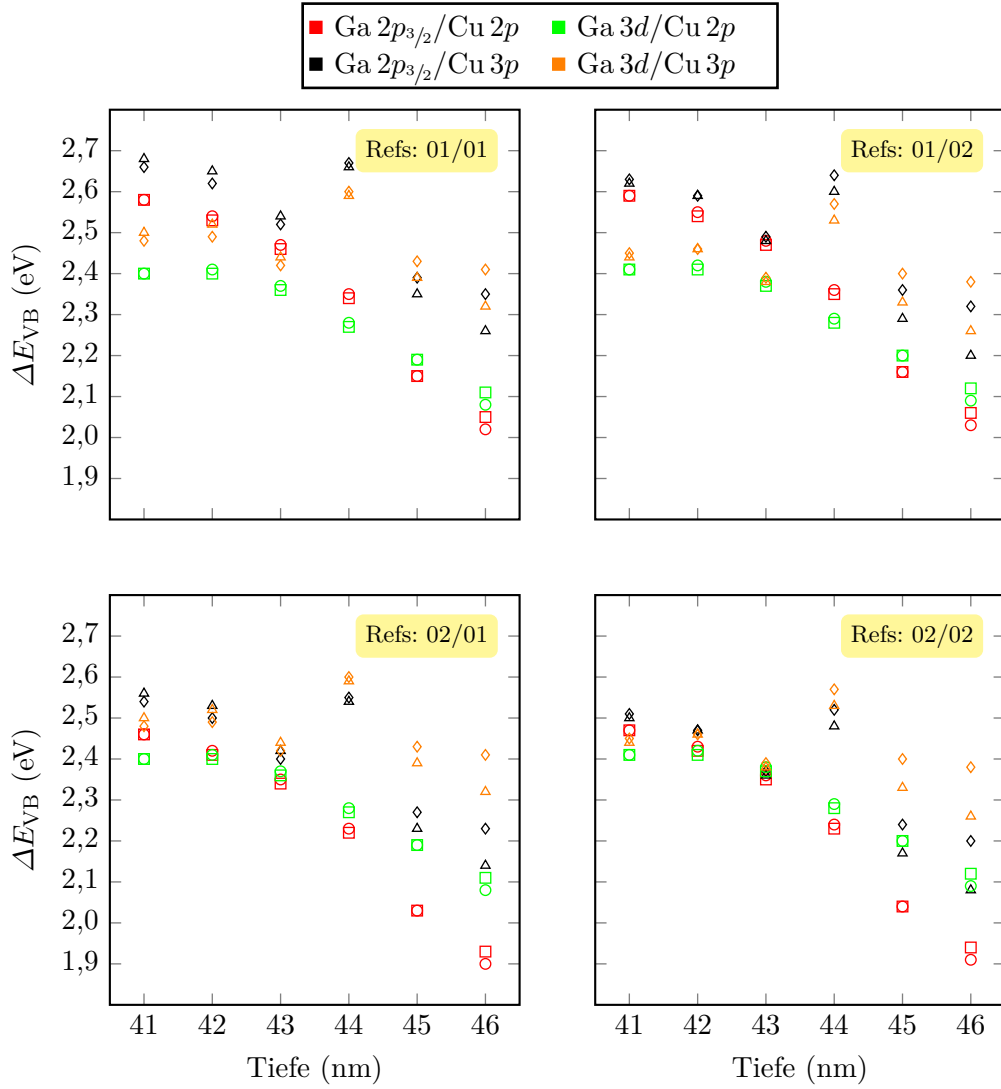


Abbildung A.3: Plot der Valenzband-Diskontinuitäten gegen die Tiefe der Heterostruktur. Sie wurden anhand der vier Referenzspektren für Cu_2O und $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$ sowie der Heterostruktur der Probe HS15 berechnet. Symbole: Quadrate, Kreise, Dreieck und Diamanten entsprechen den Kombinationen mit $\text{Cu } 2p_{1/2}$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Cu } 3p_{1/2}$ und $\text{Cu } 3p_{3/2}$.

A.2 Mittelwerte der Valenzband-Offsets

Tabelle A.1: Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den 20 Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS00 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS00.

Tiefe (nm)	Ref 01/01		Ref 01/02		Ref 02/01		Ref 02/02		gew. Mittel	
	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	$\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$	\bar{u}
45,5	2,33	0,07	2,35	0,06	2,23	0,09	2,25	0,08	2,31	0,05
46,0	2,36	0,08	2,38	0,07	2,25	0,10	2,27	0,09	2,33	0,05
46,5	2,32	0,06	2,34	0,05	2,21	0,09	2,23	0,08	2,30	0,05
47,0	2,27	0,07	2,29	0,05	2,16	0,11	2,18	0,10	2,25	0,05
47,5	2,25	0,08	2,27	0,06	2,14	0,12	2,16	0,11	2,23	0,05
48,0	2,18	0,07	2,20	0,07	2,07	0,12	2,09	0,12	2,16	0,05
48,5	2,18	0,08	2,20	0,07	2,07	0,12	2,09	0,11	2,16	0,05
49,0	2,16	0,09	2,18	0,08	2,05	0,13	2,07	0,12	2,14	0,05
49,5	2,08	0,09	2,10	0,07	1,97	0,13	2,00	0,12	2,06	0,05
50,0	2,09	0,14	2,11	0,12	1,98	0,17	2,00	0,15	2,06	0,05

Tabelle A.2: Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den 20 Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS07 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS07.

Tiefe (nm)	Ref 01/01		Ref 01/02		Ref 02/01		Ref 02/02		gew. Mittel	
	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	$\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$	\bar{u}
40	2,37	0,09	2,39	0,08	2,31	0,10	2,33	0,08	2,35	0,03
41	2,33	0,06	2,36	0,04	2,27	0,07	2,29	0,05	2,33	0,03
42	2,25	0,10	2,27	0,08	2,19	0,11	2,21	0,10	2,24	0,03
43	2,21	0,11	2,23	0,10	2,15	0,12	2,17	0,11	2,20	0,03
44	2,13	0,10	2,15	0,10	2,06	0,11	2,09	0,11	2,11	0,03
45	2,10	0,13	2,12	0,12	2,04	0,14	2,06	0,13	2,08	0,03

Tabelle A.3: Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den 20 Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS11 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS11.

Tiefe	Ref 01/01		Ref 01/02		Ref 02/01		Ref 02/02		gew. Mittel	
(nm)	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	$\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$	\bar{u}
45	2,20	0,10	2,20	0,08	2,14	0,13	2,13	0,10	2,18	0,03
46	2,18	0,09	2,17	0,07	2,11	0,12	2,11	0,10	2,15	0,03
47	2,16	0,11	2,15	0,08	2,09	0,13	2,09	0,11	2,13	0,03
48	2,10	0,11	2,09	0,09	2,03	0,14	2,03	0,12	2,07	0,03
49	2,08	0,12	2,07	0,09	2,01	0,14	2,01	0,13	2,05	0,03
50	2,02	0,13	2,02	0,10	1,96	0,16	1,95	0,13	2,00	0,03

Tabelle A.4: Mittelwerte ΔE_{VB} und Unsicherheiten $u = \sigma(\Delta E_{\text{VB}})$ der Valenzband-Offsets (VBO) aus den acht Permutationen der Core-Level einer Tiefe von Probe HS15 sowie die gewichteten Mittelwerte $\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$ und deren Unsicherheit $\bar{u} = \bar{\sigma}(\overline{\Delta E_{\text{VB}}})$ aus den vier Kombinationen der Referenzspektren Refy-HS15.

Tiefe	Ref 01/01		Ref 01/02		Ref 02/01		Ref 02/02		gew. Mittel	
(nm)	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	ΔE_{VB}	u	$\overline{\Delta E_{\text{VB}}}$	\bar{u}
41	2,49	0,10	2,50	0,10	2,43	0,03	2,44	0,03	2,44	0,02
42	2,47	0,08	2,48	0,08	2,41	0,01	2,42	0,01	2,42	0,01
43	2,42	0,06	2,43	0,06	2,35	0,01	2,37	0,01	2,36	0,01
44	2,31	0,04	2,32	0,04	2,25	0,03	2,26	0,03	2,28	0,03
45	2,17	0,02	2,18	0,02	2,11	0,09	2,12	0,09	2,17	0,02
46	2,07	0,04	2,08	0,04	2,00	0,11	2,02	0,11	2,06	0,02

A.3 Tiefenprofile der relativen Konzentrationen

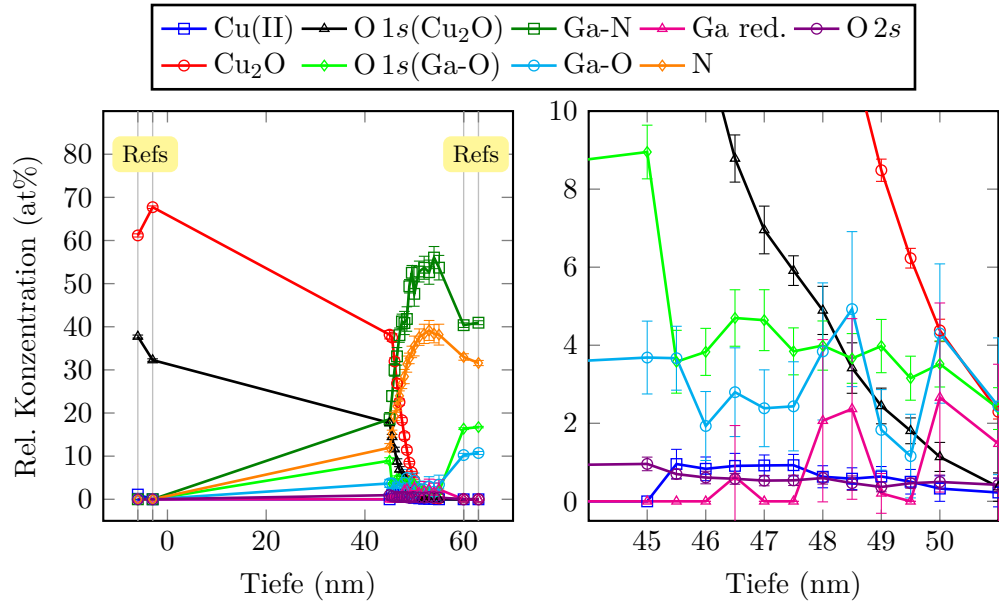


Abbildung A.4: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS00 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 3d$ und $\text{N } 1s$ berechnet.

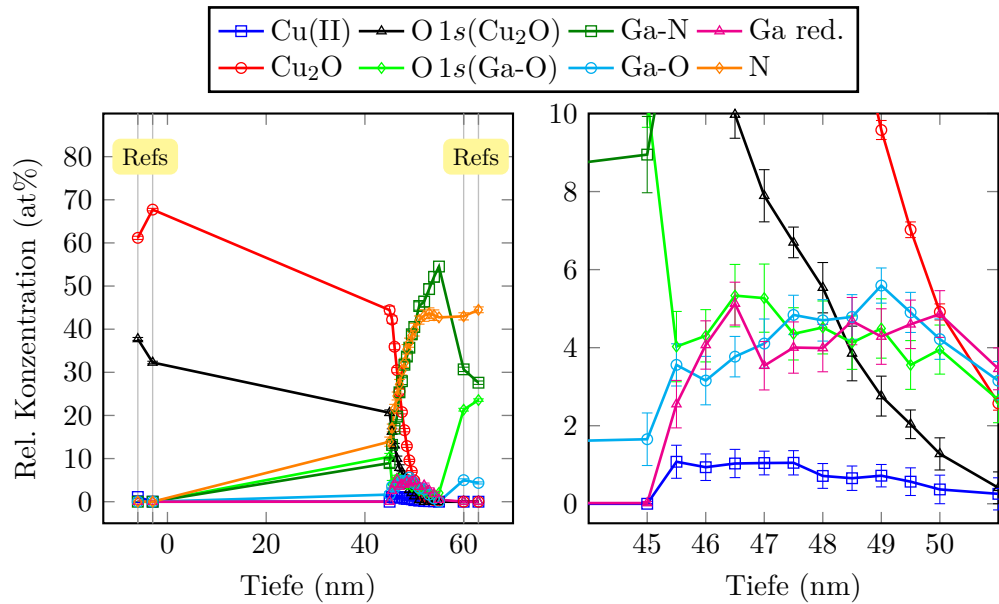


Abbildung A.5: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS00 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$ und $\text{N } 1s$ berechnet.

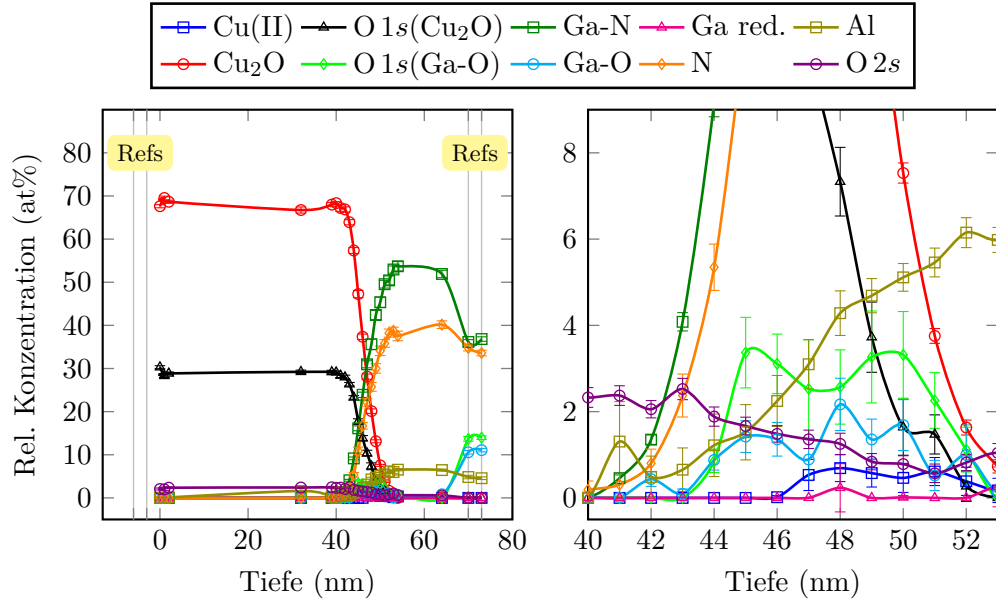


Abbildung A.6: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS11 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu $2p_{3/2}$, O $1s$, Ga $3d$, N $1s$ und Al $2p$ berechnet.

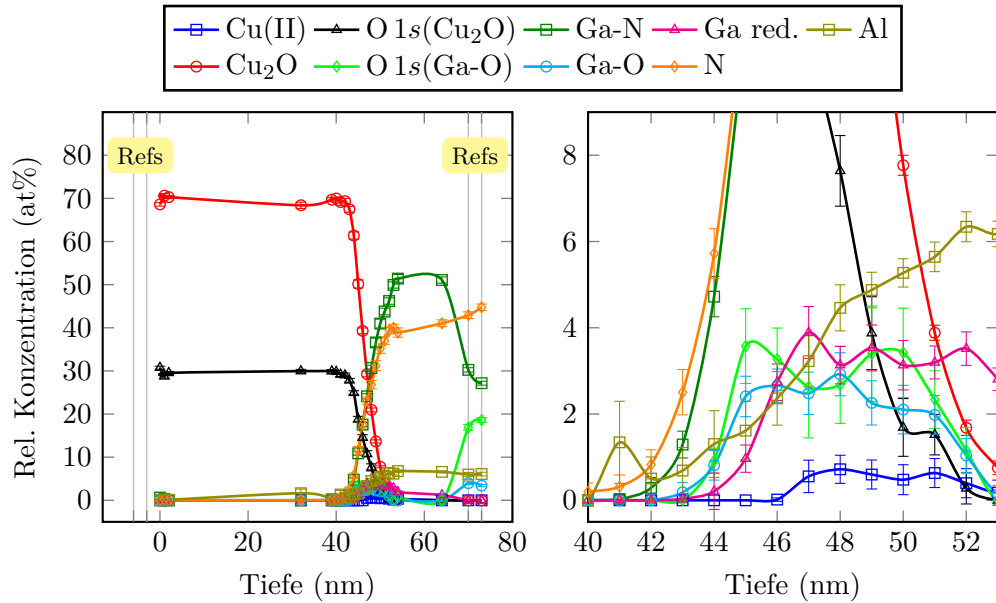


Abbildung A.7: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS11 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien Cu $2p_{3/2}$, O $1s$, Ga $2p_{3/2}$, N $1s$ und Al $2p$ berechnet.

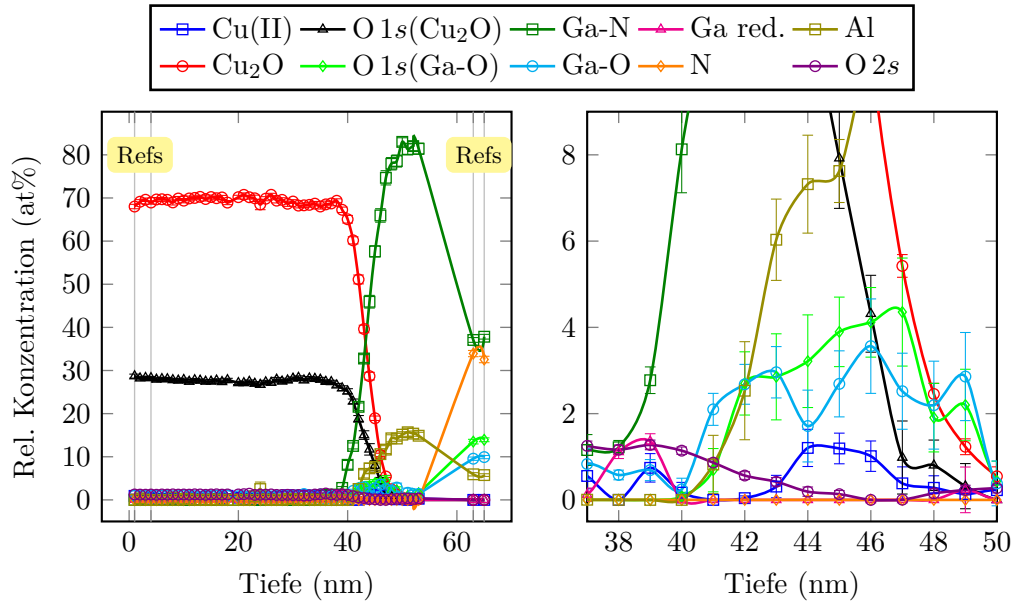


Abbildung A.8: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS15 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 3d$, $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ berechnet. Im Tiefenprofil wurde das $\text{N } 1s$ -Signal nicht aufgenommen.

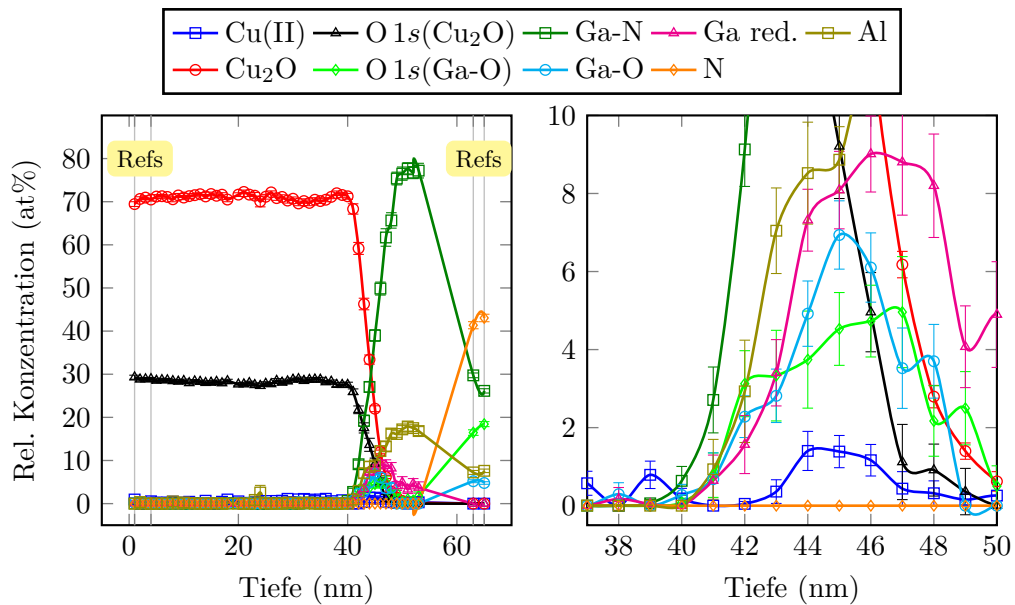


Abbildung A.9: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur HS15 (links) mit Detailansicht des Grenzbereichs (rechts). Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{N } 1s$ und $\text{Al } 2p$ berechnet. Im Tiefenprofil wurde das $\text{N } 1s$ -Signal nicht aufgenommen.

A.4 Tiefenprofile der Augerparameter

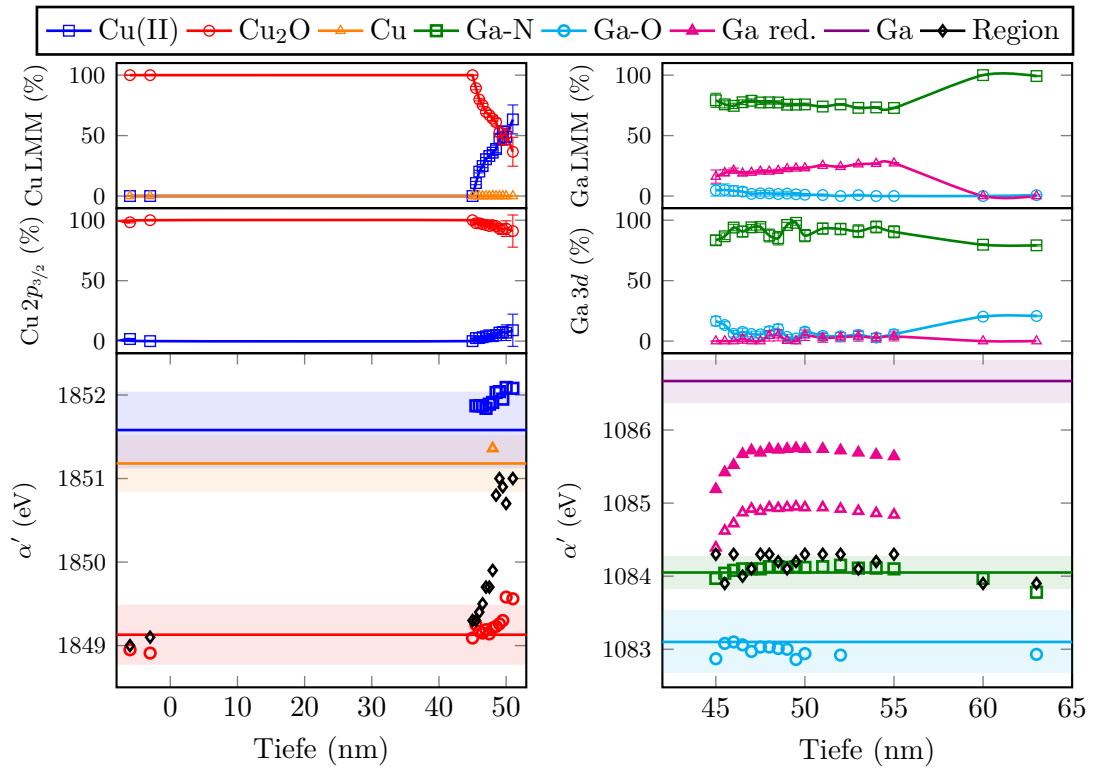


Abbildung A.10: Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts) von Probe HS00.

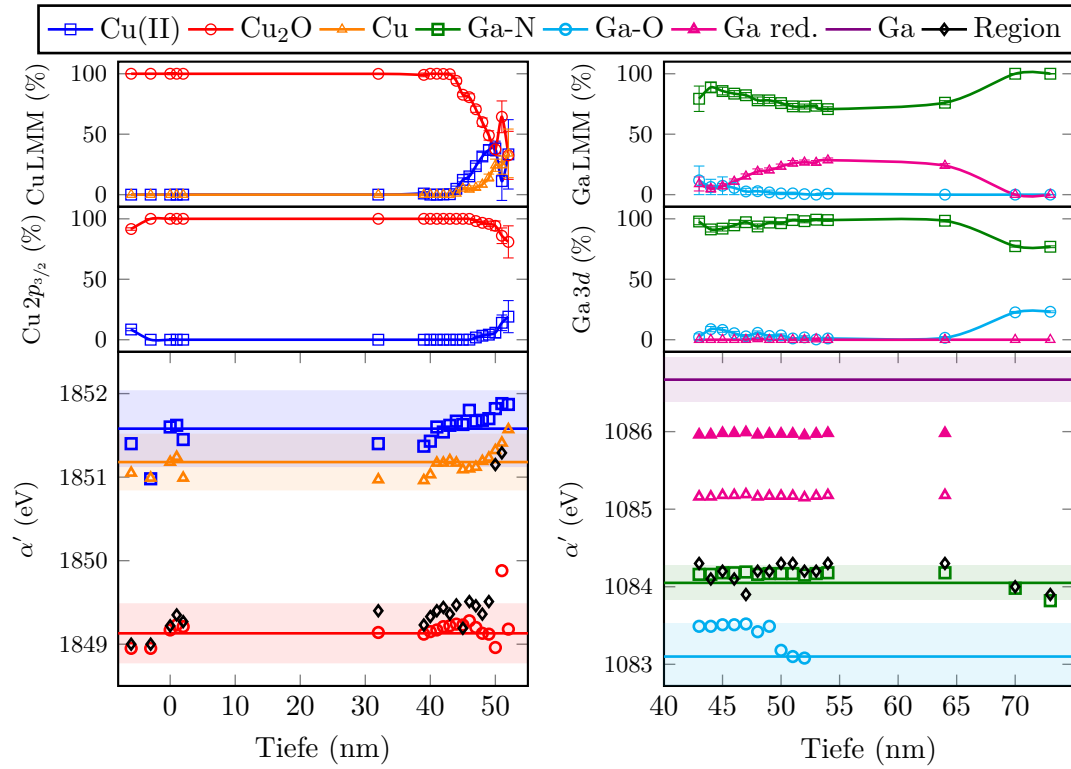


Abbildung A.11: Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts) von Probe HS11.

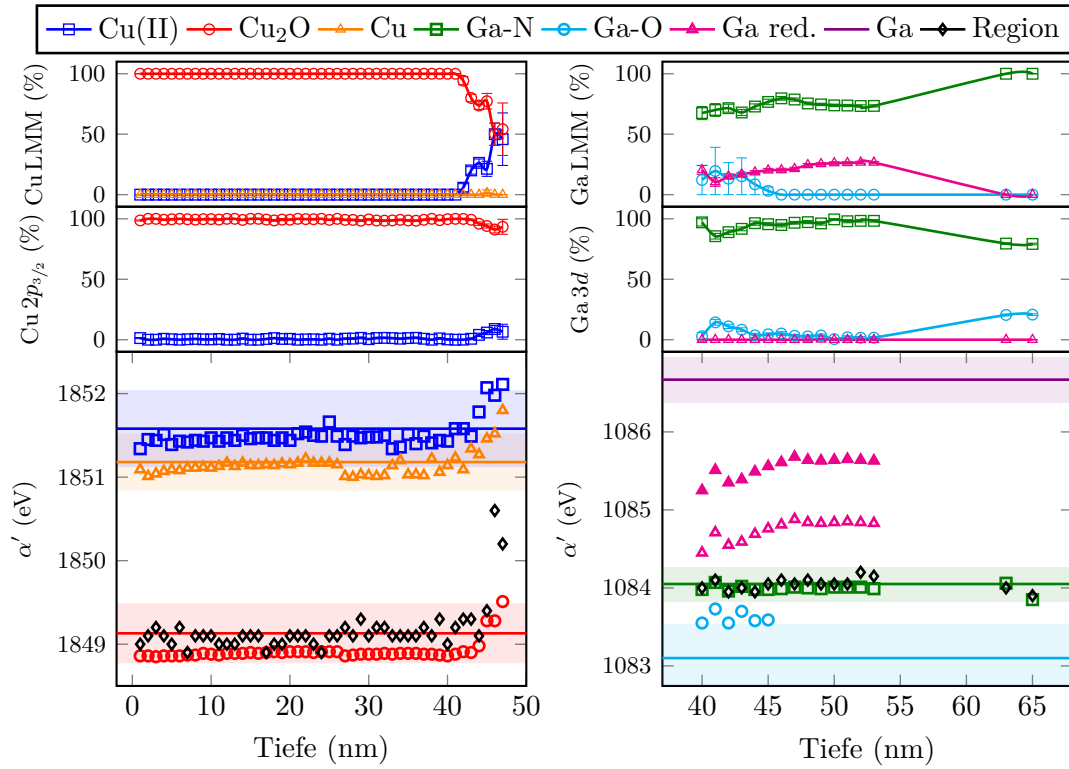


Abbildung A.12: Darstellung der Tiefenprofile der Augerparameter sowie der prozentualen Anteile der Cu-Komponenten (links) und der Ga-Komponenten (rechts) von Probe HS15.

ANHANG B

Band-Offsets zwischen Kupferoxid und Magnesium-Zinkoxid

Magnesium-Zinkoxid ist ebenfalls ein möglicher Kandidat als Fenstermaterial für eine Kupferoxidsolarzelle. Für einen Mg-Gehalt im Bereich von 30 bis 40 % vergrößert sich die Bandlücke ausgehend von 3,4 eV für ZnO auf 4 eV, wobei noch eine n-Typ Dotierung möglich ist [Wan09]. Der Valenzband-Offset von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ liegt im Bereich von ca. -1 eV. Analog zu Aluminium-Galliumnitrid wird für Magnesium-Zinkoxid eine stärkere Änderung im Leitungsband, die zur Vergrößerung der Bandlücke führt, erwartet, da die Kationen beim Legieren substituiert werden. Daher wird eine Verringerung des Leitungsband-Offsets für eine $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -Heterostruktur mit steigendem Mg-Gehalt in Magnesium-Zinkoxid prognostiziert, wobei für das Verhältnis der Änderung von Leitungs- und Valenzband zwischen ZnO und MgO in der Literatur verschiedene Werte angegeben werden [Zha13].

Aufgrund dessen wurden erste Versuche zur Herstellung von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_y\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ mittels RF-Sputtern unternommen. Der Aluminium-Anteil im Magnesium-Zinkoxid soll die Leitfähigkeit erhöhen. Es wurden zwei Heterostrukturen mittels der in dieser Arbeit vorgestellten Vorgehensweise untersucht. Die ermittelten Band-Diskontinuitäten sind in Abb. B.1 dargestellt. Es wurden jeweils zwei Referenzproben von jeder Schicht und die Core-Level Zn 2p, Zn 3p und Zn 3d sowie Cu 2p und Cu 3p zur Berechnung des Valenzband-Offset verwendet. Weiterhin wurden die aus Transmissionsmessungen abgeschätzten Bandlücken 3,84 eV für $\text{Al}_{0,03}\text{Mg}_{0,32}\text{Zn}_{0,65}\text{O}$ und 3,96 eV für $\text{Al}_{0,03}\text{Mg}_{0,35}\text{Zn}_{0,62}\text{O}$ sowie 2,10 eV für Cu_2O zur Berechnung des Leitungsband-Offsets verwendet.

Die Ergebnisse in Abb. B.1 zeigen, dass die erwartete Verringerung des Leitungsband-Offsets von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_y\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ im Vergleich zu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nicht beobachtet werden konnte. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Heterogrenzübergang etwa 20 nm breit ist, wobei in einem Bereich von 13 nm die Band-Offsets ermittelt werden konnten. Eine weiterführende Diskussion der hier vorgestellten Ergebnisse soll an dieser Stelle nicht stattfinden, da die elektrischen Eigenschaften des hergestellten $\text{Al}_y\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ noch nicht ausreichen, um einen funktionierenden pn-Heteroübergang herzustellen. Die Ergebnisse zeigen erneut, dass die entwickelte Vorgehensweise erfolgreich angewendet werden konnte. Die Entwicklung der Band-Offsets durch einen unscharfen Grenzübergang konnte aufgezeigt werden.

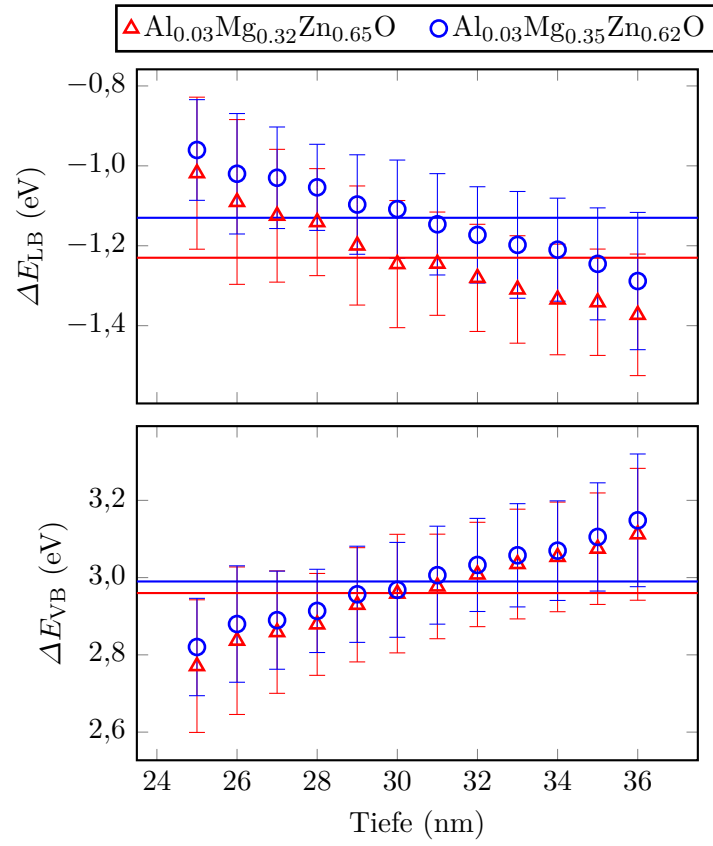


Abbildung B.1: Valenz- und Leitungsband-Diskontinuitäten der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_y\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ -Heterostrukturen.

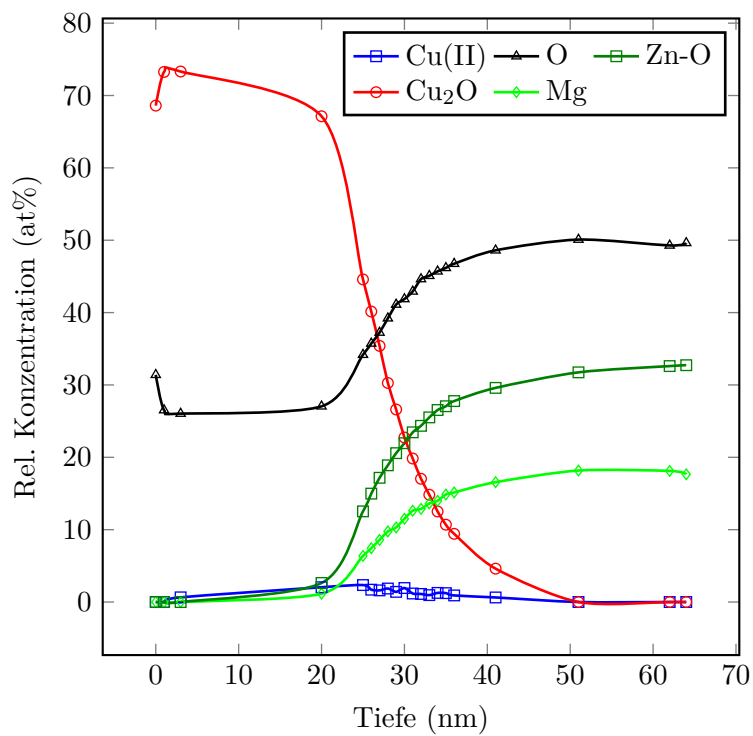


Abbildung B.2: Darstellung des Tiefenprofils der Heterostruktur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_{0,03}\text{Mg}_{0,32}\text{Zn}_{0,65}\text{O}$. Die relativen Konzentrationen wurden aus den Komponenten der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Zn } 2p_{3/2}$ und $\text{Mg } 1s$ berechnet.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mir beim Erstellen dieser Arbeit direkt oder indirekt geholfen haben. Ein besonderer Dank gilt:

- *Prof. Dr. Bruno K. Meyer* für die Überlassung des äußerst interessanten Themas und die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Er hatte viele innovative Ideen und ein reiches Wissen, wovon ich profitieren konnte. Ich danke Ihm auch, dass er mir sein Vertrauen für ein eigenverantwortliches Arbeiten geschenkt hat und jederzeit für eine Diskussion zur Verfügung stand,
- *Prof. Dr. Peter J. Klar* für die Übernahme der Betreuung meiner Promotion sowie für das Vertrauen in meine Arbeit. Seine fachliche Kompetenz und freundliche Art haben mir die Fertigstellung dieser Arbeit erleichtert,
- *Prof. Dr. Martin Eickhoff* für die Unterstützung beim Abschluss meiner Promotion, hilfreiche Diskussionen der Ergebnisse und die freundschaftlichen Auseinandersetzungen in sportlichen Wettkämpfen,
- *Prof. Dr. Jürgen Janek* für die Möglichkeit, das XPS-Instrument seiner Arbeitsgruppe zu verwenden. Ebenfalls *Dr. Thomas Leichtweiß* und *Dr. Joachim Sann* für die freundschaftliche und unbürokratische Hilfestellung bei der Durchführung der Experimente sowie für fachliche und nicht fachliche Diskussionen,
- *Neal Fairley* für die schnellen und kompetenten Antworten zu den Fragen bzgl. CasaXPS und den Diskussionen zu XPS im Allgemeinen während des Workshops in Roscoff, *Vincent Fernandez* für sein Engagement, um mir die Teilnahme in letzter Sekunde noch zu ermöglichen,
- *Prof. Dr. Christian Heiliger* und seiner Arbeitsgruppe für die Beantwortung meiner Fragen bzgl. theoretischer Grundlagen sowie ein geselliges Miteinander bei den Institutsausflügen und auf den DPG-Tagungen,
- *PD Dr. Angelika Polity* und *Prof. Dr. Detlev M. Hofmann* für die Betreuung innerhalb der Arbeitsgruppe, den netten und respektvollen Umgang miteinander sowie die Hilfe bei organisatorischen und fachlichen Fragestellungen,
- *Reinhardt Rüdiger, Karl Laudenbach, Norbert Kurmann, Hans Peter Jorde* und den Werkstätten für die Unterstützung bei technischen Problemen jeglicher Art,

- *Helge Höchsmann* und *Anja Denhardt* für die Hilfestellungen bei administrativen Angelegenheiten,
- *Dr. Yurong Su*, *Philipp Schurig* und *Philipp Hering* für die Herstellung der Proben sowie der AG Krost der Universität Magdeburg für die Herstellung der (Al,Ga)N-Substrate,
- *Dr. Andreas Laufer* für die Betreuung und Einführung in die Grundlagen von XPS und SIMS; außerdem dafür, dass eine ehrliche Freundschaft zwischen uns entstanden ist, die immer noch besteht,
- *Dr. Achim Kronenberger* für die bohrenden Fragestellungen bzgl. der XPS-Methode, die mir immer wieder Ansporn gegeben haben, mich weiterzubilden sowie für die gemeinsamen musikalischen und sportlichen Aktivitäten und eine Freundschaft, die ich nicht missen möchte,
- *Andreas Rühl* für die Brücke zwischen Experiment und Theorie. Es gibt sie doch, die Freundschaft zwischen den beiden Seiten der Physik; ebenfalls für die gemeinsame musikalischen und freizeitlichen Aktivitäten,
- *Fabian Michel* und *André Portz* für die gute Zusammenarbeit und eine schöne gemeinsame Zeit im Büro,
- Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der AG Meyer für ein allzeit gutes Arbeitsklima und ein geselliges Miteinander sowie allen Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts für eine gute, freundliche und unkomplizierte Zusammenarbeit. Die Jahre am Institut waren nicht nur eine lehrreiche sondern auch eine schöne Zeit,
- Meiner Familie für eine unermüdliche Unterstützung zu jeder Zeit und in allen Bereichen. Danke schön!
- *Alba* dafür, dass sie mich versteht und immer bestmöglich unterstützt. Ich weiß, dass ich mich immer auf Dich verlassen kann. Danke!